1944/45

Birger Bäcklund

NÅGRA α-HALOALKYL-SULFONERS REAKTION MED ALKALI

UPPSALA 1945
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI AB

NÅGRA α-HALOALKYL-SULFONERS REAKTION MED ALKALI

AV

BIRGER BÄCKLUND

UPPSALA 1945
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI AB

81/140

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Förord.

Föreliggande arbete är utfört vid organiska avdelningen av Uppsala Universitets Kemiska Institution och påbörjades hösten 1938 i syfte att vinna närmare kännedom om arten av den av framlidne professor Ludwig Ramberg och författaren upptäckta reaktion, som utspelas vid behandling av α-brom-dietylsulfon med alkali. Den lärorika tiden som assistent och lärjunge till professor Ramberg skall jag minnas med tacksamhet.

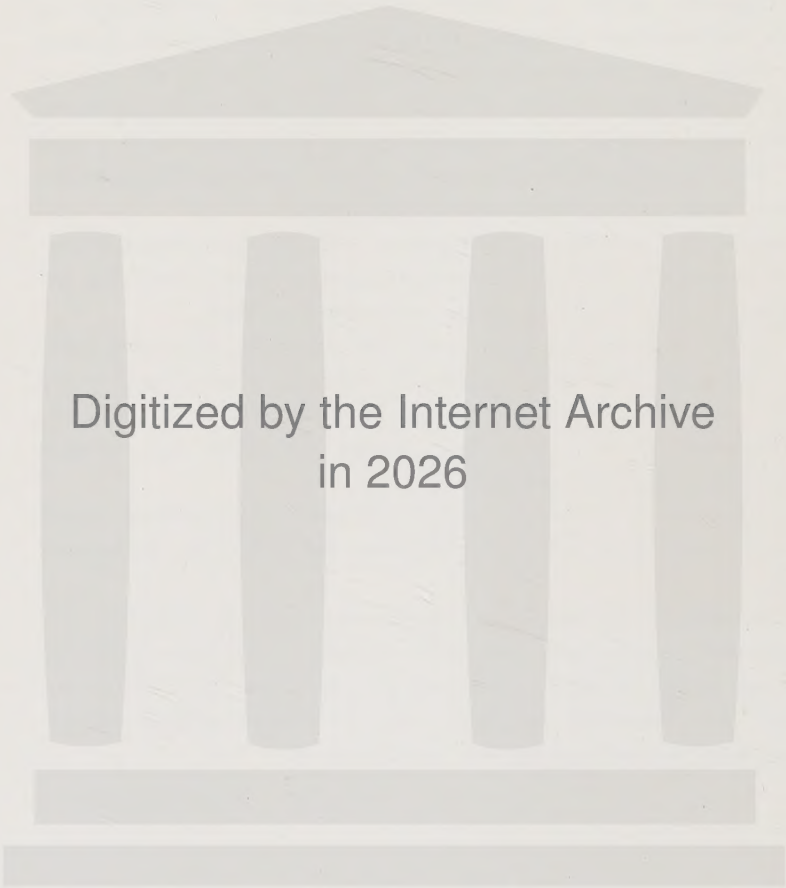
På grund av beredskapstjänstgöring och därmed sammanhängande verksamhet avbrötos undersökningarna våren 1942 för att återupptagas och slutföras under innevarande läsår.

Det är för mig en angenäm plikt att uttrycka min stora tacksamhet till organiska avdelningens föreståndare, professor Arne Fredga, som från första början ägnat detta arbete ett stimulerande intresse och som givit mig många värdefulla råd rörande dess planläggning och utformning.

Professor Gunnar Hägg har i egenskap av prefekt ställt arbetsplats och material till förfogande, för vilket jag är mycket tacksam.

Till Svenska Cellulosa Aktiebolaget, som genom välvilligt tillmötesgående möjliggjort, att detta arbete nu kunnat slutföras, önskar jag rikta ett tack. Slutligen vill jag tacka stud. Vladimir Tamleht för värdefull assistans vid de senast utförda experimenten samt för utförandet av teckningarna.

Författaren.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548007_0032

KAP. I.

Inledning.

Benämningen sulfon för en förening av typen $R' \cdot SO_2 \cdot R''$ torde härröra från FREUND, vilken 1861 föreslog benämningen »Phenylosulfon» för den av MITSCHERLICH redan 1834 under beteckningen »Sulfobenzid» beskrivna föreningen $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Den första rent alifatiska sulfonen (dietylsulfon) beskrevs 1863 av v. OEFELE. Det ojämförligt största antalet föreningar av sulfonklassen har studerats av OTTO under senare delen av 1800-talet.

På senare år är det kanske främst frågan om atombindningarnas art och därmed besläktade valensproblem, som föranlett intresset för studier av sulfoner. Vanligen antages, att bindningarna mellan svavel och syre i sulfonylgruppen äro semipolära och att svavelatomen följaktligen är tetrakovalent, en teori som ansetts bestyrkt av parakormätningar (FREIMAN och SUGDEN (1928)) och dipolmätningar (DE VRIES och RODEBUSCH (1923) m. fl.). Emellertid äro vissa av LISTER och SUTTON (1939) utförda elektrondiffraktionsmätningar oförenliga med denna teori, varför möjligheten av hexakovalenta svavelatomer i sulfonylgruppen icke kan uteslutas; en analogi till detta bindningssätt finnes hos svavelhexafluorid. PAULING (1939) har f. ö. framlagt skäl för existensen av kovalenta dubbelbindningar i SO_4^{-2}-ioner. Nära besläktad med dessa valensproblem är HOCHBERG och BONHOEFFERS upptäckt (1939), att dimetylsulfon i alkalisk deuteriumoxidlösning ganska hastigt utbyter väte mot deuterium. Principiellt kan man tänka sig, att denna effekt antingen beror på enolisering och bildning av en dubbelbindning mellan kol och svavel eller också på direkt ionisering av vätet.

Inflytandet av en sulfonylgrupp på en närbelägen väteatom, varigenom t. ex. halogenering, racemisering och kondensationsreaktioner underlättas, har utförligt studerats av bland andra

Arndt, Martius och Eistert samt vid Uppsala Universitets laboratorium för organisk kemi av Ramberg jämte medarbetare och lärjungar (Mellander, Samén, Hedlund).

På senare tid ha sulfonerna också tilldragit sig ett biokemiskt intresse, sedan Ruzicka och medarbetare (1940) isolerat små mängder dimetylsulfon ur torkat blod från nötkreatur; Pfiffner och North (1940) ha sedan funnit dimetylsulfon i binjurar. Enstaka sulfoner funno förr huvudsaklig användning som sömnmedel (sulfonal) men ha på sistone även fått en viss industriell användning som garvämnen, plastics, sprängämnen, vätningsmedel m. m. En monografi över de tetrakovalenta svavelföreningarnas (däribland sulfonernas) organiska kemi har nyligen utgivits av Suter (1944).

Generellt sett äro sulfonerna i kemiskt avseende tämligen reaktionströga och i påfallande grad även termiskt stabila föreningar. Särskilt gäller detta de osubstituerade alifatiska monosulfonerna, där bindningen mellan kol och svavel kan sprängas först efter en synnerligen drastisk behandling. (1.2-disulfoner »förtvålas» däremot enl. Otto (1884, 1887) ganska lätt till sulfinat + oxisulfon.) Vid bedömandet av de i föreliggande arbete med α-halosubstituerade sulfoner erhållna resultaten är det av visst intresse att göra jämförelser med spaltningsreaktioner vid osubstituerade sulfoner. Fenton och Ingold (1928) ha funnit, att dietylsulfon vid upphettning till 200° med kaliumhydroxid jämte helt litet vatten sönderdelas till etylen och etansulfinat:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 + HO^{-1} \rightarrow CH_2 : CH_2 + C_2H_5SO_2^{-1} + H_2O.$$

Mekanismen vid denna och liknande reaktioner tolkas av Ingold så, att en väteatom i β-ställning till sulfonylgruppen genom inverkan från denna får en viss ioniseringstendens (»incipient ionisation»), som underlättar dess förening med en protonacceptor; i samband därmed spränges kol-svavel-bindningen på så sätt, att olefin bildas (olefinic degradation).

Vid upphettning av etyl-n-oktylsulfon med alkali under samma betingelser erhöllo Fenton och Ingold (1928) etylen och n-oktansulfinat men inga påvisbara mängder n-okten eller etansulfinat. Experimentet illustrerar den även vid kvarternära ammoniumföreningar funna regeln, att företrädesvis etylen elimineras.

Försök att sönderdela di-n-oktylsulfon genom behandling med

alkali misslyckades däremot. Efter två timmars upphettning under återloppskylning med 90 %ig kaliumhydroxid kunde denna sulfon återvinnas i nära kvantitativt utbyte. Enligt Fenton och Ingold skyddas därvid de i β-ställning stående väteatomerna av de utanför liggande n-hexylgrupperna, vilka verka som elektronkällor.

En mellanställning intager sulfoner med fyra kolatomer i alkylgrupperna; exempelvis sönderdelas di-n-butylsulfon mycket långsamt under de givna förutsättningarna. En fenylgrupp utanför β-kolatomen försvårar däremot icke elimineringen av olefin; sålunda erhålles av fenyl-β-fenyletylsulfon vid upphettning med alkali på samma sätt som vid de övriga sulfonerna styrol i nästan kvantitativt utbyte jämte bensol och svaveldioxid, vilka sistnämnda båda produkter äro att anse som nedbrytningsprodukter av primärt bildad bensolsulfinsyra (Fenton och Ingold (1929)).

Genom att använda natriumetylat (10 delar) jämte en ringa mängd alkohol (1,5 delar) kunde Fenton och Ingold (1930) få olefinklyvning även vid sådana sulfoner, som visat sig resistenta gentemot kaliumhydroxid. Exempelvis gav di-n-oktylsulfon efter reaktion vid 200° 70 % utbyte av Δ^{α}-n-okten samt 62 % utbyte av oktansulfinsyra. Detta förhållande förklaras enligt Fenton och Ingold av att etylationen har större protonaffinitet än hydroxylionen och alltså underlättar möjligheten för β-väteatomen att elimineras som kation.

Hittills i detta sammanhang omnämnda sulfoner ha alla haft minst två alifatiska kolatomer (i α-, resp. β-ställning) på ena sidan om sulfonylgruppen; även de enligt Fenton och Ingold för olefinklyvning nödvändiga β-väteatomerna ha funnits. Rent aromatiska sulfoner samt sulfoner med blott en alifatisk kolatom (i α-ställning) på ena sidan om sulfonylgruppen, resp. sulfoner med en alifatisk α-kolatom på var sida om sulfonylgruppen, ge vid behandling med alkali spaltningsreaktioner av annat slag. Enligt Ingold och Jessop (1930) har man i analogi med förhållandet vid kvarternära »onium»-föreningar i frånvaro av β-väteatomer att räkna med antingen »paraffinklyvning» (paraffinic degradation) eller också »metylenklyvning» (methylenic degradation).

Paraffinklyvning är karakteristisk för fosfoniumhydroxidföreningar och yttrar sig däri, att en kolväteradikal förenas med

väte och elimineras som mättat kolväte; förloppet möjliggöres genom att den ursprungliga elektronoktetten kring fosforatomen kan utökas med två elektroner till en decett.

Vid metylenklyvning elimineras däremot en kolväteradikal minus en α-väteatom som bivalent radikal, vilken senare kan förenas med andra dylika eller också isomeriseras. Vid detta förlopp bibehålles »onium»-atomens elektronoktett; reaktionen sker företrädesvis vid ammoniumhydroxid-föreningar i överensstämmelse med Sidgwicks (1937) åsikt, att kväveatomens elektronoktett är oförmögen till utökning.

Ingold och Jessop funno vid sina undersökningar över sulfoner, att när α-väteatomer saknas (såsom vid rent aromatiska sulfoner), paraffinklyvning inträder, medan däremot vid närvaro av α-väteatomer i sulfonen paraffinklyvning och metylenklyvning äga rum jämsides.

Av difenylsulfon, som upphettats med alkali, erhölls sålunda bensol och fenol, varvid bensol och bensolsulfonsyra ansågos vara de primära huvudprodukterna vid spaltningen. (Tidigare (1886) hade Otto efter smältning av difenylsulfon med kaliumhydroxid funnit fenol, difenyl, sulfit samt spår av difenylsulfid, fenylmerkaptan och andra icke definierbara substanser.)

Vid upphettning av di-bensylsulfon med alkali bildas enligt Ingold och Jessop toluol, stilben och sulfit; toluol genom paraffinklyvning och stilben genom samtidigt pågående metylenklyvning. Vid metyl-bensylsulfon erhöllos samma produkter jämte något metansulfinat. Härvid måste uppenbarligen stilben ha bildats ur radikalerna från *två* molekyler sulfon.

Halogensubstituerade alkylsulfoner förhålla sig i reaktionshänseende högst olika, beroende på om halogenen sitter i α- eller β-ställning till sulfonylgruppen. En dylik olikhet finnes i någon mån även vid t. ex. ketoner men är betydligt mer framträdande vid sulfonerna. Generellt kan sägas, att halogenatomen i en β-halo-sulfon reagerar ungefärligen som halogenatomen i en alkylhaloid; inflytandet av sulfonylgruppen medför i allmänhet endast en gradskillnad. Exempelvis erhålles av β.β′diklor-dietylsulfon vid behandling med alkali i vattenlösning den motsvarande cykliska etern och med alkoholiskt kali dietoxiderivatet (Cashmore (1923)). Ramberg och Bäcklund (1940) ha funnit, att β-brom-

dietylsulfon lätt omsättes med natrium-etansulfinat till etylen-bis-etylsulfon. Med silvernitrat i salpetersur lösning ger β-brom-dietylsulfon så småningom fällning av bromsilver redan vid rumstemperatur; med svagt ammoniakalisk silverlösning fås nästan momentant en riktig fällning av bromsilver, vars mängd hastigt ökar. I sistnämnda fallet är det den stora känsligheten gentemot hydroxylion, som är bestämmande. Praktiskt taget all brom i β-brom-dietylsulfonen eliminerades på mindre än 15 minuter genom behandling med ett ringa överskott 0,25-n natronlut vid rumstemperatur. Härvid bildades som huvudprodukt etyl-vinylsulfon.

α-Halo-alkylsulfoner reagera däremot på helt annat sätt. Sedan länge är det känt, huvudsakligen genom experiment med α-halo-alkyl-arylsulfoner, att dubbel omsättning med hjälp av halogenatomen är praktiskt taget omöjlig att genomföra, medan halogenen däremot lätt kan ersättas med väte. Sålunda bildas av jod-metyl-fenylsulfon och bensolsulfinat vid upphettning i alkohollösning till 180° metyl-fenylsulfon jämte en del sönderdelningsprodukter (Michael och Palmer (1885); Otto (1888)). Med natriumetylat reagerar jod-metyl-fenylsulfon vid 70—80°, klor-metyl-fenylsulfon vid 110° under bildning av metyl-fenylsulfon.

Även vid rent alifatiska α-halo-sulfoner råda liknande förhållanden. Efter tre timmars kokning i alkohollösning av α-brom-dietylsulfon med dubbla ekvimolekylära mängden natrium-etansulfinat kvarstod vid ett av Ramberg och Bäcklund (1940) anställt försök över 70 % av bromsulfonen oförändrad. I reaktionslösningen påvisades vidare — utom oförändrat sulfinat — etansulfonat samt en ringa mängd dietylsulfon. Med salpetersur silvernitratlösning, jodkaliumlösning samt hydrazinhydrat reagerade α-brom-dietylsulfon ej. Ziegler och Connor ha i ett arbete rörande α-bromsulfoner (1940) undersökt dessas reaktion med natrium-etylat, natrium-merkaptider, fenylmagnesiumbromid samt pyridin. I de tre första fallen skedde huvudsakligen reduktion till motsvarande halogenfria sulfon. Reaktionen med pyridin gick trögt men resulterade märkligt nog i bildningen av små mängder (2 à 8 %) disulfon enligt följande schema:

$$2\,R\cdot SO_2\cdot CH_2Br \xrightarrow[C_5H_5N]{2\,Br} R\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot R$$

De av Ziegler och Connor undersökta bromsulfonerna (brom-metyl-n-butylsulfon, brom-metyl-p-tolylsulfon, α n-propyl-n-butyl-sulfon samt dibrom-metyl-p-tolylsulfon) reagerade däremot ej alls med tetrahydro-kinolin, dimetylamin, natriumacetat, natriumcyanid och alkoholisk silvernitratlösning; ej heller reducerades de av hydrazinhydrat vid 75° eller jodvätesyra i ättiksyrelösning vid rumstemperatur.

Förmågan att kunna oxidera sulfinat, merkaptid m. m. visar, att halogenatomerna i α halo-alkylsulfoner ha positiv karaktär. Det negativa förhållandet till jodvätesyra och hydrazinhydrat innebär dock en differentiering gentemot exempelvis vissa α-haloketoner. Under inflytande av flera sulfonylgrupper kunna även α-halosulfoner reagera med dessa båda reagens; detta är enligt Samén (1938) fallet vid tri-etylsulfonyl-metylbromid, som därvid reduceras till tri-etylsulfonyl-metan.

Någon undersökning av α-halo-alkylsulfoners reaktion med alkali i vatteulösning synes icke vara publicerad före Ramberg och Bäcklunds arbete rörande dietylsulfonens monohalogenderivat och deras reaktioner (1940). Dock har man i åtminstone något fall iakttagit, att en reaktion verkligen inträffar.

Om α.α′diklor-dietylsulfon meddelar Lewin (1930) bl. a. »von Laugen hydrolysiert». Vidare har Böhme (1936) beskrivit klor-metyl-etylsulfon som »gegen Wasser ziemlich empfindlich».

Den närmaste anledningen till påbörjandet av det nyssnämnda arbetet rörande dietylsulfonens monohalogenderivat låg i en av Ramberg och Bäcklund (1941) något tidigare utförd undersökning av en sulfonketon, 3-etylsulfon-butanon-(2), $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Vid bromering av denna sulfonketon erhölls bl. a. två olika monobromderivat, med vilka en rad omsättnings- och spjälkningsförsök utfördes i och för konstitutionsbestämning. Härvid visade sig det ena bromderivatet vara 1-brom-3-etylsulfon-butanon-(2), $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Br$. Vid det andra bromderivatet misslyckades däremot alla försök till dubbel omsättning med sulfinat och merkaptid; i reaktionslösningen kunde sulfonketonen samt oxidationsprodukter av den andra reaktionskomponenten påvisas. Med en viss sannolikhet borde därför ifrågavarande bromderivat vara 3-brom-3-etylsulfon-butanon-(2), $CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, där bromatomen på grund av grannskapet med en karbonyl- och en sulfonylgrupp kunde vän-

tas få positiv karaktär. Med 2 *n* kalilut i vattenlösning vid 100° reagerade föreningen på ett oväntat sätt. Under en livlig, pulserande reaktion utvecklades en gas, vilken kunde identifieras som — åtminstone i huvudsak — cis-buten-(2), samtidigt som det mesta av sulfonketonens svavel återfanns i form av alkalisulfit. Till en huvuddel förlöpte reaktionen enligt bruttoformeln:

$$CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3 + 4\,HO^{-1} \rightarrow C_4H_8 + SO_3^{-2} + \\ + CH_3 \cdot COO^{-1} + Br^{-1} + 2\,H_2O$$

Av stort intresse var frågan, huruvida det mest karakteristiska draget, bildningen av buten, även äger rum vid alkalisk sönderdelning av α-brom-dietylsulfon. Sedan sistnämnda förening efter betydande svårigheter framställts i rent tillstånd, kunde denna fråga besvaras jakande därmed hade också ett indirekt strukturbevis erhållits för ifrågavarande sulfonketon-bromid.

Vid värmning av α-brom-dietylsulfon eller motsvarande klorförening med 2 *n* kalilut till omkring 100° inträdde en på samma karakteristiska sätt pulserande gasutveckling som vid den nyss beskrivna sulfonketonbromidens reaktion med alkali. Att gasutvecklingen är pulserande förklaras av att tid efter annan en droppe av den tunga oljan lösgöres från huvudmassan och av vidhäftande gasblåsor förs upp till den fria vätskeytan, där den snabbt utbreder sig till ett tunt skikt. Härigenom inträder en tillfällig stark ökning av gränsytan mellan de båda vätskefaserna och därmed en plötslig men snart avklingande stegring av reaktionshastigheten. Detta spel upprepas gång på gång, så länge oljans mängd är så stor, att den bildar en sammanhängande fas.

Huvudförloppet av reaktionen förlöper enligt bruttoformeln:

$$CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 3\,HO^{-1} \rightarrow CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3 + \\ + Br^{-1} + SO_2^{-2} + 2\,H_2O$$

Av denna formel frestas man i första ögonblicket antaga, att alkylgrupperna på ömse sidor om sulfonylgruppen i samband med elimineringen av HBr och SO_2 direkt eller efter ev. mellanstadier förenas med en dubbelbindning till buten-2. Dock äro med hänsyn till sulfonens symmetriska byggnad andra alternativ tänkbara, exempelvis sammanslutning av radikaler från två molekyler eller bildning av en cyklisk primärprodukt. Ett exempel

på sammanslutning av radikaler från två molekyler har tidigare (sid. 8) anförts: metylenklyvningen vid behandling av bensylmetylsulfon med alkali, varvid stilben bildas. Här fanns dock ingen halogenatom i molekylen.

Särskilt frapperande är den lätthet, varmed kol-svavelbindningen »dubbelsidigt» spränges i fråga om α-halo-dietylsulfon. Reaktionen har nämligen visat sig gå även vid rumstemperatur, om än långsamt (en kinetisk undersökning utfördes vid 25°), medan de osubstituerade sulfonerna i allmänhet fordra upphettning till 200° med ytterst koncentrerat alkali.

Utöm den vid molekyler med så komplicerat potentialfält som α-halosulfonernas säkerligen vanskliga frågan rörande den alkaliska sönderdelningens inre mekanism återstodo efter experimenten med α-brom-dietylsulfon (och α-klor-dietylsulfon) ytterligare ett par frågor, vilka icke kunde med visshet besvaras. Den första av dessa har att göra med det faktum, att högst 0,85 mol buten kunde utvinnas per mol bromdietylsulfon. Man frågar sig då, vad det blivit av de återstående 15 % av bromsulfonen; all halogen kunde återfinnas i ionform. Vidare motsvarar den funna mängden sulfit blott 0,75—0,81 mol per mol bromsulfon och är således mindre än den mängd, som enligt formeln svarar mot butenutbytet. Även med hänsyn till alkaliförbrukningen, 2,72 val per mol bromsulfon, borde man vänta sig ett högre utbyte av sulfit.

Vad den första frågan beträffar, visade det sig vara en mycket svår uppgift att isolera några ytterligare föreningar i väldefinierat skick ur de lösningar, i vilka bromsulfonens sönderdelning försiggått. Egenskaperna hos de organiska ämnen, som finnas i dessa lösningar, äro sådana, att dessa ämnens skiljande från varandra och från de massor av alkalisalter, som också erhållas vid de neutraliserade lösningarnas indunstning, icke kunde genomföras med nöjaktigt resultat.

I föreliggande arbete har författaren genom studiet av några andra α-halosulfoners förhållande till alkali sökt samla material, ägnat att belysa den egenartade reaktionen; i avhandlingen har även medtagits och i sammanhang med de övriga fallen diskuterats vad som framkommit vid den nyssnämnda undersökningen rörande dietylsulfonens monohalogenderivat. Beträffande de experimentella enskildheterna vid dessa sulfoner hänvisas emellertid till nyssnämnda arbete av Ramberg och Bäcklund (1940).

De nya representanterna för α-halo-sulfoner ha — med rimlig hänsyn till preparativa svårigheter — valts med tanke på vissa frågor av betydelse för tolkandet av reaktionsförloppet. Det har redan nämnts, att α-halo-dietylsulfonerna genom sin symmetriska byggnad ge anledning till flera alternativ beträffande uppkomsten av omättat kolväte med lika många kolatomer som summan av de i alkylgrupperna ingående. Med anledning härav ha med ett undantag osymmetriska halosulfoner blivit undersökta i detta arbete. I en av dessa, klor-metyl-etylsulfon, uteslutes dessutom möjligheten, att reaktionen inledes med en eliminering av halogenväte från den halogen innehållande alkylgruppen. Även med tanke på Ingolds teori rörande β-väteatomernas roll vid olefinklyvning av osubstituerade sulfoner är detta fall av intresse. I α-brom-propyl-etylsulfon undersöktes en representant för sulfoner med α-halogen i en alkylgrupp med tre kolatomer, medan vid α-brom-etyl-isopropylsulfon största intresset fångas av den omständigheten, att en sekundär kolatom står i α-ställning till sulfonylgruppen på den sida, som är motsatt den halogensubstituerade alkylgruppen. Av stort intresse för tydningen av reaktionsförloppet vore experiment med en sulfon, sammansatt enligt formeln $-CH_2 \cdot Hlg \cdot SO_2 \cdot C_t<$, där C_t är en tertiärt bunden kolatom. Tyvärr måste det anses föga sannolikt, att en dylik sulfon med alifatisk C_t-atom över huvud kan syntetiseras. Författaren har i ett annat arbete (1940) påvisat, att en karbonsyra innehållande denna gruppering, nämligen α.α-brom-tert.butylsulfonpropionsyra, redan vid rumstemperatur spontant sönderfaller i isobuten, svaveldioxid och α-brompropionsyra:

$$(CH_3)_3C \cdot SO_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot COOH \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C : CH_2 + SO_2 + CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH$$

Om motsvarande sulfon kunde framställas och undersökas, måste man förmoda, att en liknande eliminering av isobuten ur tert. butylgruppen skulle dominera eller i vart fall konkurrera med den eventuella reaktionen med alkali.

Idén med en undersökning av halo-sulfoner av nyss antydd art har dock i någon mån kunnat realiseras genom experiment med α-brom-etyl-fenylsulfon; dessa experiment gåvo även andra resultat av visst intresse.

Utom de nu nämnda monohalogensubstituerade sulfonerna har även ett dihalogenderivat undersökts beträffande förhållandet till alkali, nämligen den tidigare omnämnda $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfonen. Allt som allt ha följande sulfoners reaktion med alkali undersökts, nämligen

klor-metyl-etylsulfon,	$CH_2Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
α-klor-dietylsulfon,	$CH_3 \cdot CHCl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
α-brom-dietylsulfon,	$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
$\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon,	$CH_3 \cdot CHCl \cdot SO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$
α-brom-etyl-propylsulfon,	$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
α-brom-propyl-etylsulfon,	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
α-brom-etyl-isopropylsulfon,	$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2$
α-brom-etyl-fenylsulfon,	$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$

Tre kinetiska mätningsserier ha utförts.

Även en blandning av två olika bromsulfoner i ekvimolekylära mängder, nämligen α-brom-etyl-propylsulfon och α-brom-propyl-etylsulfon, har underkastats sönderdelning med alkali. Om olefinen bildas intramolekylärt, kan man vänta sig att erhålla enbart penten-2 vid försöket. Skulle däremot — vilket icke a priori kan uteslutas — den halogenbärande radikalen från en molekyl normalt sammanslås med en icke halogenbärande radikal från en annan molekyl, måste man vänta sig, att även buten och hexen skola bildas vid den nämnda blandningens reaktion med alkali.

I kap. II följer sammanställning och diskussion av de experimentella resultaten; i kap. III en beskrivning av försöken. Avhandlingen avslutas med en kort resumé samt litteraturförteckning.

KAP. II.

Sammanställning och diskussion av de experimentella resultaten.

Samtliga undersökta *brom*sulfoner framställdes genom dekarboxylering av i α-ställning brom- och sulfonsubstituerade fettsyror enligt reaktionsformeln:

$$R' \cdot CBr(SO_2 \cdot R'')COOH \rightarrow R' \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot R'' + CO_2$$

De därvid använda syrorna ha med möjligt undantag för α.α-brom-etylsulfon-smörsyra (smp 98,5—98,8°) alla tidigare beskrivits i litteraturen (Mellander (1937, 1939), Otto (1889), Ramberg och Hedlund (1937, 1938)). De båda *klor*sulfonerna syntetiserades däremot över motsvarande klorsulfider, vilka oxiderades med en lösning av ftalmonopersyra i torr eter enligt ett av Böhme (1937) angivet förfarande. I nedanstående uppställning ha av förf. funna värden på de undersökta sulfonernas kok- och smältpunkter sammanförts.

Klor-metyl-etylsulfon[1]	kp_9	119,0—120,7°	smp	32,0—32,2°
α.α′-Diklor-dietylsulfon[2]		—	»	77,8—78,1°
α-Brom-etyl-n-propylsulfon	kp_9	134,9—135,9°	»	24,0—24,6°
α-Brom-n-propyl-etylsulfon	kp_8	134,0—134,8°	»	19,5—20,6°
α-Brom-etyl-isopropylsulfon	kp_9	123,0—123,8°	»	35,8—36,1°
α-Brom-etyl-fenylsulfon[3]		—	»	45,7—46,0°

Med undantag för diklor-dietylsulfon ha samtliga sulfoner smältpunkter under 50°, vilket medfört, att α-halo-sulfonerna i allmänhet måst renas genom utfrysning och centrifugering för att kunna erhållas i analysrent tillstånd. I rent tillstånd kristallisera de i färglösa prismer eller nålar med ingen eller ringa lukt.

[1] Böhme (1936, 1937). [2] Lewin (1930). [3] Otto (1889).

Samtliga äro lättlösliga i kloroform och bensol, medan lösligheten i vatten varierar tämligen starkt hos de olika sulfonerna. Som svårlösliga i vatten kunna $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon och α-brom-etyl-fenylsulfon betecknas; för den sistnämnda är lösligheten en del på c:a 650 delar vatten vid rumstemperatur. I 1-n KOH löser sig samma sulfon än sämre, i det att nära 1 200 ml fordras per g sulfon vid rumstemperatur. Mest lättlöslig är klor-metyl-etylsulfon (1 del på 9 delar vatten, resp. 16 delar 1-n KOH vid rumstemperatur), medan de övrigas löslighet i allmänhet är för liten för att tillåta reaktion i homogen fas med den metodik som använts vid undersökningen av α-halosulfonernas förhållande till alkali. Den ytterst livliga och pulserande art av gasutveckling, som av Ramberg och Bäcklund (1940) iakttogs vid värmning av α-brom-dietylsulfon med alkali i heterogen fas, inträder icke vid motsvarande behandling av de i föreliggande arbete undersökta α-bromsulfonerna, vilket sannolikt sammanhänger mer med α-brom-dietylsulfonens lättlöslighet än med dess reaktionsförmåga, jämförd med de övriga bromsulfonernas. Å andra sidan reagerar — vilket längre fram närmare beröres i samband med omnämnandet av de kinetiska experimenten — klor-metyl-etylsulfon trots sin lättlöslighet mycket långsamt, relativt sett. Trots de stora olikheterna i fråga om löslighet och reaktionsförmåga kunde emellertid samtliga α-halosulfoner kvantitativt sönderdelas genom några timmars värmning till c:a 100° med 2-n KOH; i ett par fall måste sulfonen därvid dispergeras på ett eller annat sätt.

Experimentella resultat vid alifatiska α-mono-halosulfoner.

Med hänsyn till de resultat, som framkommit vid undersökningen av den alkaliska sönderdelningen, torde det vara lämpligt att behandla $\alpha.\alpha'$-diklordietylsulfonens och α-brom-etyl-fenylsulfonens reaktioner var för sig och sammanföra de övriga i en grupp. Denna kommer då att omfatta följande sulfoner:

klor-metyl-etylsulfon
α-brom-etyl-n-propylsulfon
α-brom-n-propyl-etylsulfon
α-brom-etyl-isopropylsulfon.

I stort sett reagera dessa α-halosulfoner med 2-n kalilut på samma sätt som den av Ramberg och Bäcklund (1940) undersökta α-brom-dietylsulfonen,

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 3\,HO^{-1} \rightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3 + \\ + Br^{-1} + SO_3^{-2} + 2\,H_2O,$$

i det att som huvudreaktion en bildning av olefin jämte sulfition och bromion äger rum.

I en rad särskilda experiment med kvantitativ inriktning bestämdes mängden av dessa reaktionsprodukter liksom även alkaliförbrukningen. Därvid eftersträvades alltid[1] en möjligast fullständig sönderdelning, vilken bl. a. utmärkes av att all halogen i α-halo-sulfonen utträder som halogenion. Mängden halogenion kunde efter reaktionslösningens surgörning med HNO_3 på vanligt sätt bestämmas som silverhalogenid; den närvarande ringa koncentrationen av sulfition störde icke.

Mängden sulfition bestämdes i de flesta fall i en med syrefri kvävgas fylld apparat genom att reaktionslösningen surgjordes, varpå den frigjorda svaveldioxiden drevs över till ett med alkalisk vätesuperoxid fyllt absorptionsförlag för att sedan utvägas som $BaSO_4$. I några fall oxiderades helt enkelt den alkaliska reaktionslösningen med perhydrol, varefter SO_4^{-2} bestämdes som $BaSO_4$.

Någon påtaglig skillnad mellan de värden, som erhöllos enligt de båda metoderna, kunde icke i något fall iakttagas; detta måste betyda, att det är praktiskt taget enbart SO_3^{-2} och icke SO_4^{-2}, som bildas vid reaktionen. Förhållandet visar i sin tur, att ingen av de undersökta α-halosulfonerna har en så starkt »positiv» halogenatom, att densamma med någon nämnvärd hastighet kan oxidera en alkalisk sulfitlösning. Skulle en gradering i detta avseende göras, torde man kunna säga, att α-brom-etyl-isopropylsulfonen har den mest positiva halogenatomen, vilket synes framgå av ett senare beskrivet experiment med baryt. Bland ett antal α.α-brom-alkylsulfon-propionsyror (alkyl = metyl, etyl, n-propyl, isopropyl) har Mellander (1939) likaså funnit den starkast positiva bromatomen — bedömt efter förhållandet till hydrazin — hos isopropylderivatet.

Vid de försök, som anställdes i syfte att bestämma alkaliförbrukningen, genomfördes reaktionen på så sätt, att den alkaliska

[1] Ett undantag utgör dock de längre fram beskrivna kinetiska försöken.

lösningen i möjligaste mån skyddades mot luftens kolsyra. Som indikator användes thymolftalein, och titreringarna utfördes så, att felen ej skulle bli för stora. Som det är ofrånkomligt att använda ett tämligen stort överskott av alkali vid sönderdelningen, måste alkaliförbrukningen beräknas ur differensen mellan relativt stora volymer titrervätska; dock kan man räkna med åtminstone två säkra siffror i det slutliga resultatet.

Mängden olefin bestämdes i allmänhet gasvolumetriskt, i några fall preparativt genom direkt uppsamling av kondenserad olefin eller dess bromadditionsprodukt. Vad de gasvolumetriska bestämningarna beträffar, torde de flesta felkällorna inverka på så sätt, att utbytet blir för lågt. Som exempel härpå kan nämnas absorption av olefin i det oundgängliga fettlagret på slipställena, absorption i gummislang, som dragits över »glas mot glas»-förbindningar samt polymerisering och autooxidation (Nash och Howes (1924)) av olefinen.[1] Vidare torde en felkälla ligga i användningen av de vanliga gaslagarna på ämnen, som befinna sig relativt nära kondenserat tillstånd. Å andra sidan är det icke heller lätt att vid preparativa försök uppsamla och väga kondenserad olefin eller dennas derivat med någon större noggrannhet. Ett för högt värde kan erhållas, om vatten medföljer, och ett för lågt värde genom svårigheten att fullständigt kondensera det särskilt vid försökets början med en stor mängd luft utspädda kolvätet, genom avdunstning vid ev. nödvändigt överförande i annat kärl o. s. v. Att låta kolvätet absorberas i ett stort överskott av brom är i de flesta fall icke lämpligt med hänsyn till risken för substitution.

De erhållna värdena på olefinutbytet få alltså icke tillmätas samma noggrannhet som övriga värden men ha dock sitt intresse för diskussionen av α-halosulfonernas förhållande till alkali.

I tabell 1 (sid. 21) återfinnas de värden, som erhållits vid »normal» reaktion mellan α-halo-sulfon och 2-n KOH vid 95 à 100°; därjämte angives vilket kolväte, som bildats i varje särskilt fall. För jämförelsens skull ha även resultaten från de tidigare av Ramberg och Bäcklund (1940) undersökta α-halo-dietylsulfonerna medtagits. Alla värden äro hänförda till 1 mol sulfon.

Identifieringen av resp. kolväten utfördes i de fall, då dessa voro

[1] Jfr den volymkontraktion, som observerades vid alkalisk sönderdelning av α-brom-etyl-isopropylsulfon (sid. 82).

flytande vid rumstemperatur, genom elementaranalys, kompletterad med bestämning av fysikaliska konstanter. Av de nu undersökta sulfonerna var det endast klor-metyl-etylsulfon, som gav ett vid rumstemperatur gasformigt kolväte. Detta kunde emellertid kondenseras i ett till -75° nedkylt förlag och överfördes efter hand genom tillsats av brom till en bromadditionsprodukt, som visade sig vara identisk med propylendibromid; kolvätet i fråga var alltså propylen.

Vid de tidigare experimenten med α-brom-dietylsulfon kunde med utgångspunkt från den då funna olefinens bromadditionsprodukt visas, att buten-(2) måste ha förelegat. Fallet komplicerades emellertid genom att buten-(2) uppträder i cis- och transform med närliggande kokpunkter. Vid behandling med brom erhålles av dessa racem-, resp. mesoform av 2.3-dibrombutan, vilka isomerers kokpunkter även ledes ligga synnerligen nära varandra; dessutom äro sekundära omlagringar, t. ex. vid destillation, icke uteslutna. Genom jämförelse med i litteraturen givna konstanter för de båda dibrombutanerna kunde emellertid Ramberg och Bäcklund (1940) påvisa, att det vid alkalisk sönderdelning av α-brom-dietylsulfon utvecklade kolvätet åtminstone till övervägande del måste vara cis-buten-(2).

Samma problem möter vid sönderdelningen av α-brom-etyl-propylsulfon och α-brom-propyl-etylsulfon, vilka båda visat sig ge upphov till penten-(2), som också uppträder i cis- och transform; genom möjligheten att undersöka kolvätena direkt undgår man emellertid den med bromadditionsförloppet förknippade osäkerheten. Av på senare tid publicerade data rörande de isomera pentenerna återgivas här de av Sherill och Matlack (1937), Sherill och Launspach (1938) samt Lucas, Schlatter och Jones (1941) för cis- och trans-penten-(2) anförda; övriga pentener (såväl penten-(1) som grenade isomerer) ha sådana data, att en förväxling med dem är utesluten.

Förf.	Kolväte	Kokpunkt	d_4^{20}	n_D^{20}
S. och L.	Cis-penten-(2)	Kp_{760} $37{,}0^{\circ} \pm 0{,}05$	0,6562	1,3822
L. S. och J.	»	Kp_{744} $36{,}08^{\circ}$	0,6554	1,3828
S. och M.	Trans-penten(2)	Kp_{760} $36{,}25^{\circ} \pm 0{,}10$	0,6486	1,3790
L. S. och J.	»	Kp_{744} $35{,}48^{\circ}$	0,6475	1,3798

Den vid alkalisk sönderdelning av α-brom-etyl-propylsulfon erhållna olefinen hade praktiskt taget konstant kokpunkt, nämligen kp_{766} 36,5°; n_D^{20} 1,3815. Olefinen ur α-brom-propyl-etylsulfon hade likartade data, nämligen i huvudsak kp_{750} 36,2—36,4°, n_D^{20} 1,3819, d_4^{20} 0,6536.

De kokpunkter, som av ovan citerade författare angivits för de rena isomererna, kunna kanske icke anses som fullt slutgiltiga men ge dock vissa hållpunkter. I ett fall som det nu aktuella torde emellertid enligt författarens åsikt brytningsindex böra tillmätas större vikt än kokpunkten, eftersom mätningsmetoden för brytningsindex ger stor noggrannhet (felet högst två enheter i fjärde decimalen) även vid små mängder material. Vid beaktande av denna synpunkt kommer man till det resultatet, att cis-formen av penten-(2) torde starkt dominera i den ur α-brom-propyl-etylsulfon erhållna produkten, mindre starkt i produkten ur α-brom-etyl-propylsulfon. Egendomligt nog verkade dock den sistnämnda produkten mer enhetlig vid destillationen. I och för sig är det måhända ej av betydelse att veta huruvida övervägande cis- eller transformen bildats vid reaktionen, men denna fråga måste i varje fall något beröras i samband med identifieringen av kolvätena som penten-(2).

Vid den alkaliska sönderdelningen av α-brom-etyl-isopropylsulfon erhölls som flyktig produkt 2-metyl-buten-(2) (trimetyletylen). Eftersom denna penten saknar stereoisomerer, beredde identifieringen i detta fall ingen svårighet.

De i tabell 1 sammanfattade experimenten ge med hänsyn till *arten* av de vid reaktionen mellan α-halo-alkylsulfoner och alkali *uppkommande kolvätena* följande upplysningar:

1. Kolvätet är i samtliga undersökta fall en olefin med lika många kolatomer som summan av de i alkylgruppen på ömse sidor om sulfonylgruppen ingående. Eftersom detta även gäller vid osymmetriska sulfoner med olika alkylgrupper bundna vid sulfonylgruppen följer, att varje olefinmolekyl måste vara sammansatt av radikaler från båda slaget av alkylgrupper, den ena halogenbärande, den andra icke halogenbärande. (Däremot kan man icke på grundval av dessa experiment avgöra, om resp. radikaler härröra från samma eller skilda α-halosulfon-molekyler.)

2. Dubbelbindningen intager i olefinen ett läge, som fullständigt överensstämmer med sulfonylgruppens läge i α-halo-sulfonen

Tabell 1.

Sulfon	Val alkali (förbrukas vid reaktionen)	Val sulfit (bildas vid reaktionen)	Mol olefin (bildas vid reaktionen)	Olefin
$CH_2Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	2,37	1,06	0,51	$CH_2 : CH \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CHCl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$		1,02[1]	0,75	
$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	2,71, 2,72	1,56, 1,62[1, 2], 1,50[1]	0,84, 0,85, 0,86[3]	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	2,78	1,65	0,73, c:a 0,9[3]	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	2,59	1,38, 1,32, 1,39[1]	0,72, c:a 0,8[3]	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2$	2,73, 2,79, 2,79	1,63	0,82	$CH_3 \cdot CH : CH(CH_3)_2$

De kolatomer hos resp. alkylgrupper, som i α-halo-sulfonens molekyler äro bundna vid sulfonylgruppen, synas i den vid sönderdelningen uppkommande olefinen vara förenade med varandra genom dubbelbindning; någon omställning äger av allt att döma icke rum.

3. Av experimenten med de isomera föreningarna α-brom-etyl-propylsulfon och α-brom-propyl-etylsulfon framgår med särskild tydlighet, att α-halogenatomens plats i den ena eller andra alkylgruppen icke är av principiell betydelse; samma olefin erhölls, vare sig bromatomen var bunden vid en etylgrupp eller en propylgrupp.

4. Den karakteristiska olefinbildningen äger rum, även när den halogenbärande alkylgruppen är en metylgrupp (klor-metyl-etylsulfon). Härigenom uteslutes med stor sannolikhet möjligheten, att reaktionen inledes med eliminering av halogenväte från den halogenbärande alkylgruppen. Likaså saknas den enligt Fenton och Ingold (1928) för olefinklyvning av osubstituerade sulfoner nödvändiga β-väteatomen på denna sida om sulfonylgruppen.

5. Den till sulfonylgruppen bundna, *icke* halogenbärande kolatomen kan vara primär eller sekundär (α-brom-etyl-isopropylsulfon), utan att sönderdelningsreaktionens karaktär ändras. Däremot inträder, såsom senare omtalas, icke någon sönderdelning

[1] SO_4^{-2} bestämd i reaktionslösningen efter oxidation med perhydrol.

[2] Försök med stor volym alkali (sönderdelning i homogen fas).

[3] Preparativa försök.

med olefinbildning vid α-brom-etyl-fenylsulfon, där alltså en aromatisk kolatom intager motsvarande ställning. Förekomsten av en α-väteatom på den sida om sulfonylgruppen, som är motsatt den halogenbärande gruppen, synes därför vara en nödvändig förutsättning för att ifrågavarande spräng̈ning av molekylen skall äga rum.

De i tabell 1 sammanfattade försöksresultaten ge icke besked om den för tolkningen av reaktionens mekanism betydelsefulla frågan, huruvida de bildade olefinerna uppkomma intramolekylärt eller ej. Som i det inledande kapitlet antytts, har ett särskilt försök blivit utfört i syfte att vinna klarhet på denna punkt, nämligen alkalisk sönderdelning av en blandning av ekvimolekylära mängder α-brom-etyl-propylsulfon och α-brom-propyl-etylsulfon, av vilka den förstnämnda i själva verket syntetiserats med tanke på detta försök. Under förutsättning av att dessa båda isomerer undergå alkalisk sönderdelning med någorlunda jämförbara hastigheter — vilket bl. a. vid en senare beskriven kinetisk undersökning visat sig vara fallet — bör ett intramolekylärt förlopp resultera i uppkomsten av enbart penten. Om däremot olefinmolekylen normalt bildas av radikaler från två molekyler α-halo-sulfon, kan man vänta sig, att dessutom buten och hexen skola bildas; omvänt skulle emellertid förekomsten av dessa tre kolväten tydligen icke utesluta möjligheten av att *jämväl* en intramolekylär reaktion ägde rum.

Det utförda försöket gav till resultat, att icke det minsta spår av buten eller hexen kunde upptäckas. Den bildade olefinen hade kp_{768} 36,3—36,6° och n_D^{20} 1,3816, vilka data synnerligen väl överensstämma med data för de pentener, som erhållas, då bromsulfonerna sönderdelas var för sig, nämligen kp_{766} 36,5°, n_D^{20} 1,3815 (α-brom-etyl-propylsulfon) och kp_{750} 36,2—36,4°, n_D^{20} 1,3819 (α-brom-propyl-etylsulfon). Fullt entydigt har alltså konstaterats, att olefinbildningen förlöper intramolekylärt.

Vid en granskning av de i tabell 1 redovisade *mängderna* av reaktionsprodukter kunna ett antal iakttagelser göras med utgångspunkt från reaktionsformeln

$$R' \cdot CHHlg \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot R'' + 3\,HO^{-1} \rightarrow R' \cdot CH : CH \cdot R'' + Hlg^{-1} + \\ + SO_3^{-2} + 2\,H_2O.$$

vilken måste anses representera ett idealiserat bruttoförlopp vid sönderdelningsreaktionerna. Vid en reaktion, som troget följer denna formel, förbrukas tydligen 3 val alkali och bildas 2 val sulfition, 1 val halogenion samt 1 mol olefin, allt räknat per mol sönderdelad α-halosulfon. Vid en blick på tabell 1 ser man, att detta schema endast ungefärligen och vid de olika sulfonerna i växlande grad motsvaras av de funna värdena. De sulfoner, som vid sönderdelningen mest närma sig reaktionsformelns förlopp, äro α-brom-etyl-isopropylsulfon, α-brom-etyl-n-propylsulfon och α-brom-dietylsulfon, alla med bromatomen i α-ställning till en etylgrupp. Med hänsyn till vad som ovan anförts rörande olefinbestämningsmetodernas tillförlitlighet, torde sulfitutbyte och alkaliförbrukning böra tillmätas större vikt än olefinutbytet vid bedömningen. Det synes förf. sannolikt, att den nyss använda ordningsföljden mellan de tre sulfonerna motsvarar en fallande serie av likhet med reaktionsformelns förlopp.

Största avvikelsen från schemat inträffar vid sönderdelningen av klor-metyl-etylsulfon, där endast något över halva svavelmängden elimineras som sulfit, samt vid α-klor-dietylsulfon, där ett relativt högt olefinutbyte förenas med ett lågt sulfitutbyte. α-Brom-propyl-etylsulfon intager en mellanställning.

Såsom redan nämnts i det inledande kapitlet, iakttogs redan vid arbetena med α-brom-dietylsulfon, att sulfitutbytet är något mindre än man skulle vänta sig med hänsyn till olefinutbytet och även alkaliförbrukningen. Detta förhållande accentueras ytterligare, om — som förf. anser — de gasvolumetriskt bestämda olefinutbytena äro för låga. Vad alkaliförbrukningen beträffar, bör denna i enlighet med reaktionsformeln vara = summan av val Hlg^{-1} och val SO_3^{-2}. Då vid försöken alltid praktiskt taget all halogen utträtt, bör följaktligen alkaliförbrukningen vara = val $SO_3^{-2} + 1$. Som synes av tabell 1 inträffar detta icke i något fall, vilket rimligtvis måste bero på att någon del av svavlet ingår i någon annan syra-anion än sulfition; närmast till hands (jfr Ramberg och Bäcklund (1940)) skulle ligga bildandet av en sulfon-sulfonsyra genom dubbel omsättning mellan oförbrukad α-halosulfon och sulfit:

$$R' \cdot CHHlg \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot R'' + K_2SO_3 \rightarrow R' \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2 \cdot R'')SO_3K + KHlg.$$

Om man försöksvis antager, att 10 % av en sulfon reagerar på detta sätt och återstoden sönderdelas enligt den förut givna reaktionsformeln, finner man, att alkaliförbrukningen skulle bli 2,7 val och sulfitutbytet 1,6 val. Dessa värden stämma onekligen rätt bra med de faktiska resultat, som erhållits vid de tre α-brometyl-alkylsulfonerna. Den allvarligaste invändningen sammanhänger med erfarenheten att, såsom framhållits i inledningen, α-haloalkylsulfoner icke i något känt fall påvisats deltaga i en dubbel omsättning. Å andra sidan har dock ej heller någon nämnvärd oxidation av sulfit ägt rum; tänkbart är vidare, att sulfitet i frigörningsögonblicket är mer reaktivt än eljest. Längre fram (i samband med en redogörelse för α-brom-etyl-fenylsulfonens reaktion med alkali) framkastas emellertid en annan möjlighet till bildning av sulfon-sulfonsyra; inflytandet på alkaliförbrukning och sulfitutbyte blir därvid detsamma som vid den nu behandlade dubbla omsättningen.

Även vid α-brom-propyl-etylsulfon ger antagandet, att en sulfon-sulfonsyra bildas jämsides med huvudreaktionen, god överensstämmelse med de funna värdena på alkaliförbrukning och sulfitutbyte. Under förutsättning av att i detta fall 16 % av sulfonen reagerar genom dubbel omsättning och 84 % sönderdelas »normalt» — vilket med hänsyn till olefinutbytet förefaller rimligt — finner man en beräknad alkaliförbrukning av 2,52 val och ett beräknat sulfitutbyte av 1,36 val; de funna värdena äro 2,59 resp. 1,38 à 1,32 val.

Vid klor-metyl-etylsulfon kan däremot ingen god överensstämmelse erhållas på basis av antagandet om bildning av sulfon-sulfonsyra. Antages 75 % »normal» reaktion — vilket med hänsyn till det funna olefinutbytet, 0,51 mol, säkert är för högt — blir den beräknade alkaliförbrukningen 2,25 val mot funna 2,37 val, medan det beräknade sulfitutbytet 1,00 val rätt väl överensstämmer med det funna 1,06 val. Vid 60 % »normal» reaktion beräknas alkaliförbrukning och sulfitutbyte bli endast 1,8 val och 0,4 val resp., vilket innebär en mycket stor avvikelse från det faktiska förhållandet.

Andra bireaktioner äro emellertid tänkbara. Om man antager, att klor-metyl-etylsulfon först reagerar till 100 % enligt den »normala» reaktionsformeln, förbrukas 3 val alkali och bildas 2 val sulfit samt en mol propylen. Denna förutsättes sedan kunna ad-

dera sulfit under bildning av propylsulfonat; härvid *återbildas* tydligen alkali. Om hälften av propylenen reagerar sekundärt på detta sätt, blir tydligen slutresultatet en alkaliförbrukning av 2,5 val, en resterande sulfitmängd = 1 val och en resterande olefinmängd = 0,5 mol. Förf. skulle icke ha anfört denna tankegång, om det icke — vilket senare närmare beskrives — visat sig möjligt att identifiera propylsulfonat efter ett sönderdelningsförsök. Mängden var emellertid mycket liten och motsvarar ej tillnärmelsevis den, som skulle uppkomma enligt ovan gjorda antaganden. Vidare måste betonas att — efter vad förf. har sig bekant — dylika additionsreaktioner mellan olefin och sulfit i alkalisk lösning knappast äro kända. Däremot finnas åtskilliga exempel pa reaktion mellan olefin och bisulfit; enligt Kharasch, May och Mayo (1938) ger propylen n-propylsulfonat med maximal reaktionshastighet vid pH 5,1—6,1.

Ytterligare en tänkbar bireaktion, vilken närmast skulle passa in på förhållandena vid de undersökta bromsulfonerna, vore bildning av aldehyd och sulfinat enligt bruttoformeln

$$R' \cdot CHHlg \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot R'' + 2\,HO^{-1} \rightarrow R'' \cdot CH_2 \cdot SO_2^{-1} + Hlg^{-1} + \\ + R' \cdot CHO + H_2O$$

(jfr Marvel och Dunlap (1939)). Denna möjlighet diskuterades av Ramberg och Bäcklund (1940) för α-bromdietylsulfonen men förkastades i huvudsak, närmast för att den ej var förenlig med den funna överensstämmelsen mellan butenutbyte och alkaliförbrukning. Om de gasvolumetriskt bestämda olefinutbytena i enlighet med förf:s åsikt över lag äro för *låga*, skärpes oförenligheten av nämnda hypotes med de funna resultaten ytterligare. Dessutom har trots gjorda försök aldrig någon substans med ett sulfinats reducerande egenskaper kunnat extraheras ur reaktionslösningarnas avdunstningsåterstod.

I syfte att vinna någon kunskap om arten av de bireaktioner, som utspelas simultant med huvudreaktionen eller som följdreaktioner ha några kompletterande försök utförts. Om man utgår från att det första alternativet beträffande bireaktioner, alltså bildning av sulfon-sulfonsyra, äger rum, bör det med huvudreaktionen sammanhängande olefinutbytet minskas, ifall sulfit från början tillsättes vid sönderdelningsexperimenten. Vid α-brom-

dietylsulfon, där Ramberg och Bäcklund (1940) utförde ett dylikt försök, konstaterades verkligen någon minskning i butenutbytet, som blev 0,77 mol i stället för 0,85 mol. I betraktande av att en relativt stor mängd (1,73 mol K_2SO_3 per mol bromsulfon) sulfit blivit tillsatt, är dock den funna effekten ringa. Ett av förf. med klor-metyl-etylsulfon anställt liknande försök utföll fullständigt negativt, i det att samma gasvolym erhölls med och utan sulfittillsats. Ett praktiskt taget negativt resultat erhölls också vid ett direkt försök att omsätta α-brom-dietylsulfon med sulfit i nära neutral lösning vid 100° (Ramberg och Bäcklund 1940). Dessa negativa resultat till trots kan dock en reaktion med sulfit väl tänkas komma till stånd vid de förhållanden, som äro rådande under den alkaliska sönderdelningen av α-halosulfoner. Några sönderdelningsförsök, som utförts med baryt i stället för kalilut, synas bestyrka detta.[1] Vid sönderdelning med baryt bör den SO_3^{-2}, som bildas, så gott som fullständigt utfalla som svårlösligt bariumsulfit, varigenom SO_3^{-2}-koncentrationen ständigt torde vara mycket låg och sålunda ifrågavarande bireaktion hindras. Resultaten av dessa försök äro sammanförda i tabell 2, där också resultaten från jämförbara sönderdelningar med KOH upptagits.

Tabell 2.

Sulfon	$Ba(OH)_2$ val sulfit	KOH val sulfit	$Ba(OH)_2$ mol olefin	KOH mol olefin
$CH_2Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	1,15	1,06	0,62, 0,57	0,51
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	1,41	1,38, 1,32	0,77	0,72
$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2$	1,75	1,63	0,89	0,82

Som synes medförde användningen av baryt en svag men genomgående ökning av såväl olefin- som sulfitutbytet. Det synes förf. mer sannolikt, att denna effekt beror på ovan anförda skäl, än att Ba^{+2}-ionen skulle ha speciellt inflytande på sönderdelningen.

Någon definitiv kännedom om bireaktionernas art torde inte kunna vinnas med mindre än att de uppkommande reaktionsprodukterna isoleras och identifieras. Tyvärr har det — trots att

[1] Även ett av de senare beskrivna kinetiska försöken talar för denna hypotes.

åtskilligt arbete nedlagts på denna sak — icke varit möjligt att på ett övertygande sätt realisera detta program. Så mycket har i alla fall konstaterats som att det vid bromsulfonerna huvudsakligen måste röra sig om sulfonsyror med ytterligt hygroskopiska och lättlösliga alkalisalter.[1] Några fullt analysrena preparat från sönderdelningsförsök med bromsulfon ha icke kunnat erhållas. Möjligt är, att man efter sönderdelning av något 100-tal g bromsulfon samt lämpligt användande av ionutbytare skulle kunna komma fram till definierbara substanser.

Efter den preparativa sönderdelningen av klor-metyl-etylsulfon, vilken företogs med baryt, kunde emellertid små mängder av ur analytisk synpunkt enhetlig substans isoleras. Sålunda erhölls efter sönderdelning av 0,1 mol klorsulfon och erforderliga isolerings- och reningsoperationer 0,6 g av ett ur utspädd alkohol välkristalliserande bariumsalt. Utförda analyser stämde väl med formeln $BaC_6H_{14}S_2O_6 \cdot H_2O$, vilken enligt Hedlund (1942) tillkommer såväl n-propylsulfonsyrans som isopropylsulfonsyrans bariumsalt. Hedlund (1942) har till karakterisering av dessa salter anfört, att det förstnämnda kristalliserar i romboedriska plattor med 84° kantvinkel, under det att isopropylsulfonatet uppträder som romboedriska plattor med 67° kantvinkel eller alternativt i tunna prismer. Utsläckningsriktningen halverar vid båda de romboedriska kristallformerna den anförda kantvinkeln; isopropylsulfonatets prismer ha däremot snedvinklig utsläckningsriktning.

Vid betraktande av det ur klorsulfonen erhållna preparatet i polarisationsmikroskop kunde nu två olika slags romboedrar iakttagas, vilkas kantvinklar av allt att döma överensstämde med Hedlunds (1942) angivelser för de isomera propylsulfonaten. I fig. 1 visas utseendet av n-propylsulfonat, i fig. 2 isopropylsulfonat och i fig. 3 det ur sönderdelningsförsöket erhållna preparatet; samtliga i c:a 20 ggr förstoring.[2] De stora kristallerna av isopropylsulfonat synas mycket bra i fig. 3, medan däremot kristallformen hos de små kristallerna framträder något otydligt. Vid direkt iakttagelse i mikroskop kunde dock utan svårighet den för n-propyl-sulfonatet karakteristiska kristallformen fastställas

[1] Med kloroform kan endast obetydliga mängder substans extraheras ur reaktionslösningarna.

[2] De rena isomererna ha ställts till förfogande av doc. Ingvar Hedlund, för vilket förf. önska uttrycka sin tacksamhet.

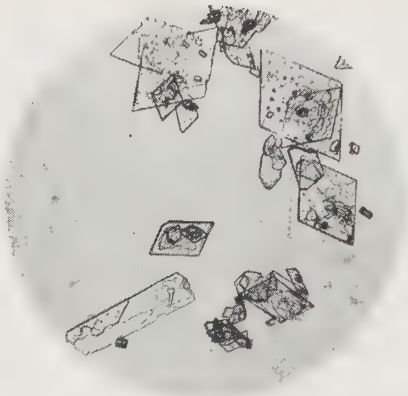


Fig. 1

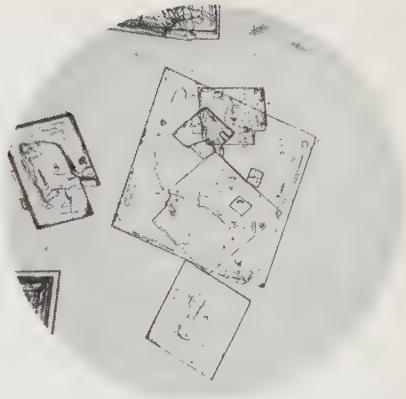


Fig. 2.

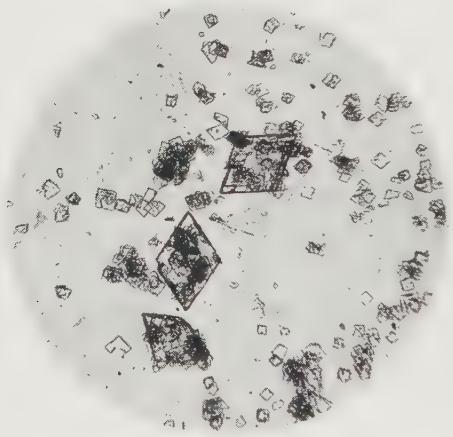


Fig. 3.

hos ett flertal av de små kristallerna. Utsläckningsriktningen var också fullt i överensstämmelse med resp. isomerers. På grundval av detta förhållande anser sig förf. kunna fastslå, att en blandning av n-propylsulfonat och isopropylsulfonat uppkommit som biprodukt vid den alkaliska sönderdelningen av klor-metyl-etylsulfon. På vilket sätt bildningen skett måste dock lämnas därhän, även om just det faktum, att *båda* isomererna uppstått, onekligen talar för den tidigare berörda möjligheten av reaktion mellan propylen och sulfit.

Experimentella resultat vid alkalisk sönderdelning av $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon.

Denna sulfon beredde till en början genom sin svårlöslighet i förening med benägenheten att destillera med vattenånga vissa svårigheter vid genomförandet av sönderdelningsreaktionerna, varför metodiken måste modifieras något (dispergering av sulfonen, lägre temperatur). Resultaten av de kvantitativt inriktade försöken kunna sammanfattas på följande sätt:

Alkaliförbrukning (KOH)	:	3,01	val	per	mol	sulfon
Bildad Cl^{-1}	:	1,94	»	»	»	»
» SO_3^{-2}	:	0,09	»	»	»	»
» $SO_3^{-2} + SO_4^{-2}$	:	0,10	»	»	»	

Någon gas eller flyktig substans uppkom icke vid reaktionen. Summan av Cl^{-1} och $SO_3^{-2} + SO_4^{-2}$ utgör 2,04 val, medan alkaliförbrukningen uppgår till 3,01 val. Differensen, 0,97 val, måste följaktligen bero på uppkomsten av ytterligare någon syra-anion i högt utbyte.

Efter ett i större skala utfört sönderdelningsförsök kunde fastslås, att extraktion med kloroform lämnade negativt resultat, vare sig reaktionslösningen var alkalisk eller sur. Den uppkomna syran maste därför vara starkt dissocierad. Genom vakuumindunstning av den alkaliska reaktionslösningen till torrhet och efterföljande utkokning av saltmassan med absolut alkohol kunde ett väldefinierat kaliumsalt utvinnas, vilket på grundval av analyser och molekylarviktsbestämning kunde tilldelas formeln $C_4H_7SO_3K$. Denna formel motsvarar kaliumsaltet av en butensulfonsyra, varför de följande experimenten inriktades dels på additionsförsök, dels på bestämning av dubbelbindningens läge genom ozonolys. Genom inverkan av bromvatten på den funna föreningen erhölls så gott som momentant en ny substans av sammansättningen $C_4H_8O_4BrSK$, vilken alltså uppkommit genom addition av HOBr till den förstnämnda föreningen; att denna är omättad var därmed bevisat.

Ozonolysen av det omättade sulfonatet kunde med gott resultat genomföras i vattenlösning; därvid sönderdelades de primärt bildade ozoniderna spontant, vilket märktes genom att lösningen efter en tid icke mer oxiderade jodion. Lösningen var tydligt

sur och gav med bariumklorid en fällning av $BaSO_4$. Den uppdelades i ett antal alikvota delar, vilka undersöktes på olika sätt. Närmare upplysningar om förfaringssättet stå att finna i kap. III: nedan sammanfattas de erhållna resultaten, vilka alla hänföra sig till 1 mol sulfonat.

Totalmängd fri syra (titrimetriskt bestämd) .	2,02 val
Flyktig syra	1,17
Myrsyra	0
Totalmängd aldehyd (titrimetriskt bestämd) .	0,28, 0,25 mol
Acetaldehyd (kondensation med dimedon) .	0,25
SO_4^{-2}	1,43 val

Den vid ozonolysen uppkommande flyktiga syran kunde genom överföring till fenacylester visas vara ättiksyra. Av SO_4^{-2}-utbytet finner man, att 71 % av det ursprungliga sulfonatets svavel övergått till SO_4^{-2}. Detta motsvarar uppenbarligen en ökning av lösningens titrerbara syramängd med 0,71 val. Summan av denna ökning och den funna mängden flyktig syra är 1,88 val, vilket på ett ungefär stämmer med den funna mängden fri syra.

Särskilt betydelsefull är den omständigheten, att myrsyra och/eller formaldehyd saknas bland ozonolysprodukterna, samtidigt som mängden ättiksyra + acetaldehyd uppgår till sammanlagt 1,42 mol. Eftersom det sönderdelade sulfonatet har 4 kolatomer, måste tydligen dubbelbindningen sitta på mitten av en rak kedja, för att detta resultat skall kunna förklaras. Nästa fråga gäller sulfonsyragruppens läge. Med hänsyn till att ifrågavarande sulfonat uppkommit ur $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon, ligger det nära till hands att tänka sig, att konstitutionsformeln är $CH_3 \cdot C(SO_3K) : CH \cdot CH_3$, d. v. s. att sulfonsyragruppen sitter vid en kolatom, som har dubbelbindning. Även uppkomsten av den relativt stora mängden SO_4^{-2} vid ozonolysen tyder på detta, men enbart dessa omständigheter kunna knappast tillmätas bevisvärde (jfr det längre fram skildrade förlopp, som utspelas vid behandling av α-brom-etyl-fenylsulfon med alkali). För säkerhets skull syntetiserades sek. butylsulfonsyra, vars kaliumsalt, $CH_3 \cdot CH(SO_3K) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, underkastades en på samma sätt som vid det omättade sulfonatet utförd ozonolys. Resultatet av denna blev följande:

Totalmängd fri syra (titrimetriskt bestämd)			: 0,02	val
»	aldehyd	»	: 0	»
»	»	(kondensation med dimedon):	0	
SO_4^{-2}			: 0,04	»

Försöket visar bl. a., att endast små mängder SO_4^{-2} frigöras, när sulfonsyragruppen sitter vid en kolatom, som har enbart enkelbindningar. På grund härav och eftersom det redan visats, att dubbelbindningen måste vara belägen i mitten av kolkedjan hos det omättade sulfonatet, måste detta verkligen ha den ovan angivna formeln för K-buten-2-sulfonat-(2).

Den mängd butensulfonat, som i rent tillstånd kunde utvinnas efter reaktionen mellan $\alpha.\alpha'$-diklor-dietyl-sulfon och kalilut, motsvarade 0,8 mol per mol klorsulfon. Med hänsyn till de oundvikliga förlusterna vid omkristallisering etc. torde den verkligen bildade mängden ha varit nära 1 mol (med tanke på utbytet av $SO_3^{-2} + SO_4^{-2}$ dock högst 0,95 mol). Bruttoförloppet motsvaras då av reaktionsformeln

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot SO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 + 3\,HO^{-1} \rightarrow CH_3 \cdot C(SO_3^{-1}) : CH \cdot CH_3 + 2\,Cl^{-1} + 2\,H_2O$$

Man ser, att den alkaliska sönderdelningen av $\alpha.\alpha'$-diklor-dietyl-sulfon trots slutprodukternas avvikande art dock har mycket gemensamt med de tidigare behandlade α-mono-halosulfonernas reaktion med alkali. Sålunda sammanslutas även här de på ömse sidor om sulfonylgruppen sittande alkylgrupperna med en dubbelbindning till en sammanhängande kolkedja. Formellt kan reaktionen tänkas försiggå så, att den ena kloratomen till en början förblir intakt, medan molekylen i övrigt reagerar som en α-monohalosulfon. Därvid skulle då bildas 2-klor-buten-(2), som i sin tur skulle reagera vidare med samtidigt bildat sulfit till buten-2-sulfonat-(2). Ur kemisk synpunkt måste emellertid ett sådant förlopp anses mycket osannolikt; säkerligen förblir den ena av kol-svavelbindningarna bestående under reaktionen.

Experimentella resultat vid alkalisk sönderdelning av α-brometyl-fenylsulfon.

Såsom redan förut nämnts, är denna bromsulfon svårlöslig i vatten och — än mer — i kalilut. Det visade sig vara nödvän-

digt att använda relativt stora volymer lut samt att genom turbinering eller kraftig omskakning dispergera den smälta sulfonen i luten. Vid de kvantitativa försöken erhöllos följande resultat:

Alkaliförbrukning (KOH): 1,09 val per mol sulfon
Bildad Br^{-1} : 0,99 » » » :
» $SO_3^{-2} + SO_4^{-2}$: spårvis

Någon gas eller påtagligt flyktig substans bildades icke. Av den relativt goda överensstämmelsen mellan alkaliförbrukning och mängd Br^{-1} framgår, att praktiskt taget endast neutrala produkter uppstått vid reaktionen. Vid förberedande försök visade det sig, att man ur den alkaliska lösningen med eter kunde extrahera små mängder av en oljeartad produkt med en för dylik extraktion mindre gynnsam fördelningskoefficient. I fortsättningen användes därför en effektivt arbetande perforator för extraktionen.

Ur eterextrakten från liknande experiment i något större skala utvanns en gul, tjockflytande olja, vilken icke kunde bringas att kristallisera. Den kunde emellertid till stor del vakuumdestilleras, varvid utom en rök av obekant art också destillat med kp_9 160—215° erhölls. Därur kunde så småningom två definierade substanser utvinnas, av vilka den ena var kristalliserad (smp 67,6—68,0°) och relativt lågkokande (kp_9 157—158°), den andra en glycerinliknande vätska med kp_9 210—212° och n_D^{20} 1,5562. Genom användning av kolsyreis kunde även sistnämnda substans fås i form av kristaller, som efter centrifugering smälte vid 16,3—17,2°.

Den först nämnda substansen (kp_9 157—158°, smp 67,6—68,0°) kristalliserade ur vatten i form av glänsande fjäll, vilka ägde hudretande egenskaper. På grundval av analyser och additionsförsök m. m. identifierades den som *vinyl-fenylsulfon;* dess bromadditionsderivat (α-β-dibrom-etyl-fenylsulfon) hade smp 73,8—74,2°.

Den andra substansen (kp_9 210—212°, smp 16,3—17,2°, n_D^{20} 1,5562) hade bitter smak och var av analyserna att döma ett oxiderivat av etyl-fenylsulfon. Närmast kunde man vänta sig, att α-oxi-etyl-fenylsulfon skulle uppstå vid alkalisk hydrolys av α-brom-etyl-fenylsulfon. Enligt Bazlen (1927) är emellertid en av bensolsulfinsyra och acetaldehyd bildad, mycket labil additionsprodukt med smp 52° identisk med α-oxi-etyl-fenylsulfon, varför en närmare undersökning av den vid sönderdelningen erhållna

substansen syntes nödvändig. Genom behandling med PBr_5, PBr_3 eller konc. bromvätesyra erhölls ur densamma en med α-brom-etyl-fenylsulfon isomer produkt med smp 79 à 80°. Denna gav i sin tur vid behandling med alkali snabbt vinyl-fenylsulfon, vilket i betraktande av övriga omständigheter måste tyda på identitet med β-brom-etyl-fenylsulfon. Det ursprungliga oxiderivatet (kp_9 210—212°, smp 16,3—17,2°, n_D^{20} 1,5562) bör följaktligen ha varit β-oxi-etyl-fenylsulfon; visshet härom erhölls genom direkt jämförelse med sistnämnda förening, som av Otto (1884) framställts och (dock utan angivande av fysikaliska konstanter) beskrivits.

Efter alkalisk sönderdelning av α-brom-etyl-fenylsulfon kunde alltså som huvudprodukter (sammanlagda utbytet av ej fullt rena substanser var c:a 65 % av det beräknade; mängdförhållandet varierade vid olika försök) isoleras vinyl-fenylsulfon samt β-oxi-etyl-fenylsulfon.

För att om möjligt utreda detta säregna förhållande utförde förf. experiment rörande vinyl-fenylsulfonens förhållande till vatten, utspädd svavelsyra och kalilut. Därvid visade det sig, att medan ingen inverkan erhölls av svavelsyra och vatten (möjligen en antydan till reaktion med vatten), ett nästan kvantitativt överförande till β-oxi-etyl-fenylsulfon följde efter behandling med kalilut.

Förloppet vid alkalisk sönderdelning av α-brom-etyl-fenylsulfon består säkerligen i en primär HBr-eliminering under bildning av vinyl-etylsulfon, vilken i sin tur till större delen överföres i β-oxi-etyl-fenylsulfon. Orsaken till att vinyl-fenylsulfon kunnat isoleras i större mängd vid åtminstone ett par av sönderdelningsexperimenten har förf. icke haft tillfälle att närmare utreda; sannolikt sammanhänger den med själva isoleringsförfarandet. Närmast skulle man tänka sig, att oxisulfon vid den relativt höga destillationstemperaturen (kp_9 210—212°) förlorar vatten under bildning av vinylsulfon; detta förlopp inträffar visserligen icke vid vakuumdestillering av ren oxisulfon men torde kunna katalyseras av små mängder svavelsyra el. dyl., som medföljt som förorening.

Vinyl-fenylsulfonens förmåga att addera vatten i alkalisk lösning synes vara en för α.β-omättade sulfoner generell reaktion. Sålunda har Kretov (1930) visat, att man av divinylsulfon vid behandling med alkali erhåller en blandning av β.β′-dioxi-dietyl-sulfon och motsvarande cykliska eter, och vid ett av förf. anställt

jämförelseförsök med etyl-vinylsulfon bildades β-oxi-dietylsulfon i gott utbyte. Utanför sulfonernas grupp finnes en parallell i akrylsyrans övergång till β-oxi-propionsyra i alkalisk lösning (Linnemann (1875), Erlenmeyer (1878)). Såvitt förf. kunnat finna, har emellertid knappast i något fall tidigare konstaterats, att ett α-halo-derivat med ogrenad kolkedja med något större utbyte överförts i ett β-oxi-derivat genom behandling med alkali. Särskilt intressant vore att undersöka det jämviktsförhållande, som sannolikt äger bestånd mellan de omättade sulfonerna och vattnets beståndsdelar; ett sådant arbete skulle dock falla utom ramen för denna avhandling.

Med anledning av resultatet vid experimenten med α-brom-etylfenylsulfon frågar man sig, om icke möjligen en likartad reaktion (bildning av omättad sulfon) uppträder som konkurrentreaktion vid de rent alifatiska α-halo-sulfonernas alkaliska sönderdelning. I så fall skulle som följdreaktion sulfit eventuellt kunna adderas till de omättade sulfonerna under bildning av sulfon-sulfonsyror; en dylik addition av bisulfit har av Kretov (1930) kunnat genomföras vid divinylsulfon, varvid en di-sulfonsyra med sulfonsyragrupperna i β-ställning till sulfonylgruppen bildades.

Resultaten av reaktionskinetiska undersökningar.

Ramberg och Bäcklund (1940) ha tidigare utfört två orienterande kinetiska mätningsserier beträffande α-brom-dietylsulfonens reaktion med 1- resp. 2-n kalilut vid 25,0°. Som mått på sönderdelningens fortskridande användes mängden bildad bromion, vilken bestämdes gravimetriskt i de surgjorda proven av reaktionslösningen; i sur lösning äro α-halo-sulfoner resistenta mot silvernitratlösning även vid 100°. Vid seriernas slut utfördes dessutom (efter oxidation med perhydrol) en SO_4^{-2}-bestämning.

Mätningsresultaten jämfördes med två på grundval av olika föreställningar om reaktionens mekanism härledda differentialekvationer, av vilka den ena representerade ett bimolekylärt förlopp, den andra ett formellt termolekylärt förlopp. Inom varje mätningsserie gåvo dessa ekvationer (speciellt den sistnämnda) god överensstämmelse med de funna värdena, men vid övergång från den ena serien till den andra uppträdde stora avvikelser.

Utsikterna att med kemiskt motiverbara matematiska uttryck kunna beskriva reaktioner, vilka i likhet med α-halo-alkylsul-

fonernas icke gå rent utan troligen störas av simultana bireaktioner, äro givetvis icke stora. Förf. har därför i föreliggande arbete avstått från att gå vidare på denna linje och har i första hand rent fenomenologiskt sökt utröna, i vad mån och på vilket sätt alkaliförbrukning, bromutträde och sulfitutbyte samt förhållandet dem emellan förändras med tiden. Helst borde även olefinutbytet ha registrerats, men därvidlag torde knappast tillfredsställande noggrannhet kunna fås.

Utom denna mer ingående studie, till vilken förf. sedermera återkommer, har även utförts en jämförande undersökning av enbart halogenutträdets tidsförlopp vid de olika α-haloalkyl-sulfonerna. Därvid kunde också medtagas α-klor-dietylsulfon men tyvärr icke (till följd av brist på material) α-brom-dietylsulfon. Experimenten utfördes under för alla sulfoner likartade betingelser (45,0°, α-halosulfonens konc. 0,005-molar, NaOH 0,25-n); den låga sulfonkoncentrationen var nödvändig med hänsyn till α-brom-etylfenylsulfonens svårlöslighet. Resultaten återgivas grafiskt i fig. 4.

Den ojämförligt högsta reaktionshastigheten uppnås som synes av α.α′-diklor-dietylsulfon icke blott beträffande den först eliminerade kloratomen utan även i fortsättningen. Detta är så mycket mer påfallande, som de andra klorsulfonerna, klor-metyl-etylsulfon[1] och α-klor-dietylsulfon, i jämförelse med övriga α-halosulfoner reagera synnerligen långsamt (rangordningen mellan de båda α-mono-klorsulfonerna måste tillföljd av de vägda AgCl-mängdernas litenhet anses vara något osäker).

En mellanställning mellan dessa ytterligheter intaga de tre rent alifatiska bromsulfonerna, vilka beträffande bromionens utträdeshastighet äro sinsemellan tämligen lika; förf. avstår från att på grundval av substituentinflytanden söka tolka de små skillnaderna. (Som framgår av den mer detaljerade undersökningen, kunna däremot avsevärda skillnader i sulfitutbyte konstateras.) Långsammare än de rent alifatiska bromsulfonerna men avsevärt snabbare än mono-klorsulfonerna reagerar slutligen den enligt det föregående på ett helt annat sätt än de övriga α-halosulfonerna reagerande α-brom-etyl-fenylsulfonen.

Som undersökningsobjekt vid de två mer mångsidigt anordnade

[1] Böhmes (1936) uppgift, att klor-metyl-etylsulfon är tämligen känslig för inverkan av vatten, torde grunda sig på något misstag; sannolikt är det föroreningarna, som visat denna egenskap (jfr sid. 52).

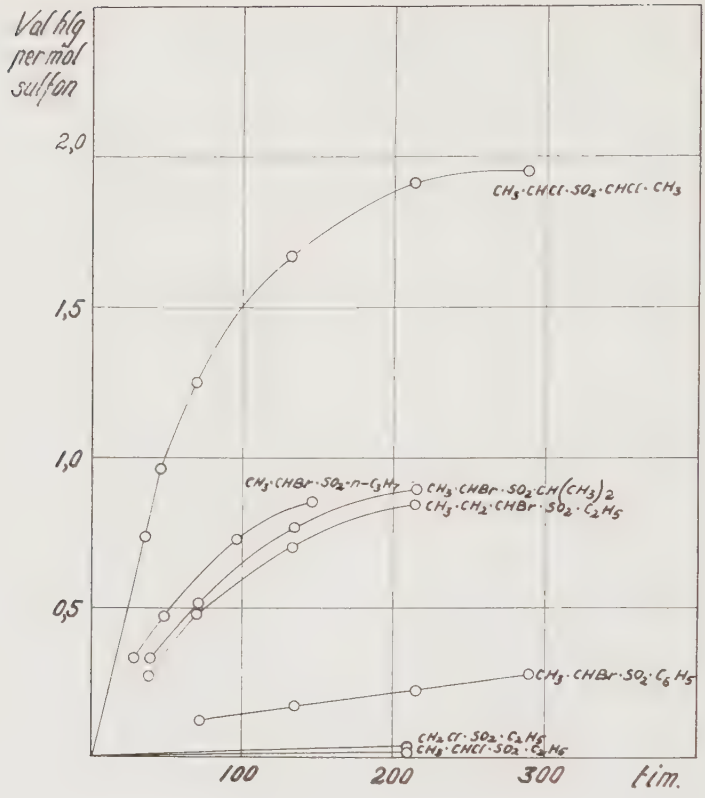


Fig. 4.

kinetiska serierna valdes isomererna α-brom-etyl-propylsulfon och α-brom-propyl-etylsulfon. De valda betingelserna (45,0°, bromsulfonens konc. 0,05-molar, NaOH 1-n) framkommo som en kompromiss mellan flera olika önskemål och de med hänsyn till sulfonernas löslighet etc. existerande möjligheterna. Försöksresultaten återgivas grafiskt i fig. 5, där som vanligt alla angivelser äro hänförda till 1 mol sulfon. Särskilt må anmärkas, att det efter oxidation bestämda sulfitutbytet denna gång uttryckts som *mol sulfat* per mol sulfon, detta för att en åskådligare bild av relationen mellan bromatomens och svavelatomens eliminering ur molekylen skall erhållas.

Beträffande bromutträdet finner man ungefär samma relation mellan de båda isomererna som den i fig. 4 utvisade. Av en jämförelse mellan fig. 4 och fig. 5 framgår f. ö., att det per mol

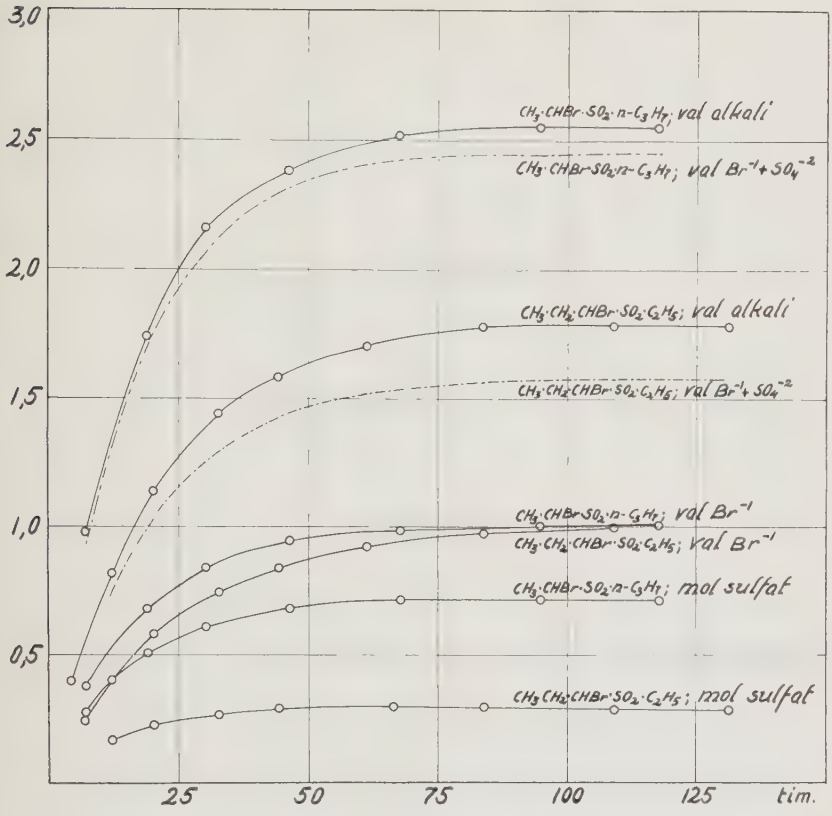


Fig. 5.

sulfon beräknade bromutträdet sker något mer än fyra gånger snabbare genom att alkalikoncentrationen ökats från 0,25-n till 1,0-n och bromsulfonens koncentration från 0,005-m till 0,05-m.

Sulfitutbytet (beräknat som mol sulfat) vid resp. sulfoners sönderdelning uppvisar däremot oväntat stora differenser. Medan sulfitutbytet efter fullständig reaktion vid 100° var c:a 0,8 mol för α-brom-etyl-propylsulfon och c:a 0,7 mol för α-brom-propyl-etylsulfon (jfr tabell 1), blev det efter fullständig reaktion vid 45° uppmätta utbytet 0,7 resp. 0,3 mol. I sistnämnda fallet kan man tydligen icke längre säga, att den reaktion, som ger upphov till sulfit, är huvudreaktion. Vid närmare granskning av mol-sulfatkurvan för α-brom-propyl-etylsulfon finner man, att kurvan når ett maximum i området mellan 45 och 85 timmars reaktionstid för att sedan sänkas något. Minskningen i sulfitmängd är visser-

ligen ej stor men dock utanför de möjliga felgränserna. Förhållandet synes förf. vara ett skäligen starkt stöd för hypotesen, att en omsättning äger rum mellan antingen oförbrukad bromsulfon eller också en ur denna uppkommen omättad sulfon och sulfit. Av kurvan för bromutträdet framgår, att när sulfitmängden börjar märkbart avtaga (efter 85 timmar), ännu c:a 3 % bromsulfon finnes kvar.

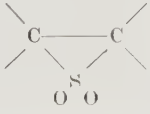
Differensen mellan alkaliförbrukning å ena sidan och val Br^{-1} + val SO_4^{-2} å andra sidan är tydligen ett mått på övriga syraanioner, som bildas vid reaktionen. Vid α-brom-etyl-propylsulfon uppgår denna differens i slutskedet till c:a 0,1 val, vid den isomera sulfonen till c:a 0,2 val. En bildning av 0,2 val sulfon-sulfonsyra kan dock icke förklara det låga sulfitutbytet; 30 % av svavelmängden redovisas ej. Vid en efter det kinetiska försökets slut företagen extraktion med kloroform (i perforator) framkom blott en minimal mängd substans, varför diskrepansen troligen ej kan förklaras med uppkomsten av neutrala produkter. Man får det intrycket, att temperaturkoefficienterna för de olika reaktionerna äro sådana, att huvudreaktionen (med bildning av olefin och sulfit) gynnas vid högre temperaturer, medan bireaktionerna bli mer märkbara vid lägre temperaturer. Under det att skillnaden icke är nämnvärd vid α-brom-etyl-propylsulfon, rubbas balansen mellan huvud- och bireaktioner totalt, när sönderdelningen av α-brom-propyl-etylsulfon företages vid låg temperatur. Man frågar sig då, vilken av alkylgrupperna som är kritisk i detta avseende: den halogenbärande eller den icke halogenbärande. Förf. anser sig finna ett svar på denna fråga genom jämförelse med det värde Ramberg och Bäcklund (1940) erhöllo på förhållandet val SO_3^{-2} : val Br^{-1} efter en vid 25,0° till c:a 82 % genomförd reaktion mellan α-brom-dietylsulfon och 1-n KOH. Nämnda värde var 1,356; motsvarande värden för 82 % sönderdelning av α-brom-etyl-propylsulfon och α-brom-propyl-etylsulfon äro resp. 1,46 och 0,7. Trots den låga temperaturen (25°) var tydligen det relativa sulfitutbytet mycket större hos α-brom-dietylsulfon än hos α-brom-propyl-etylsulfon vid 45°. En etylgrupp som halogenbärande grupp medför alltså, att den med bildning av sulfit förknippade huvudreaktionen hävdar sig både vid laga och höga temperaturer. Arten av den icke halogenbärande gruppen synes i detta sammanhang vara av underordnad betydelse, förutsatt att en α-väteatom finnes.

Även det sätt, på vilket kvoten val SO_3^{-2} : val Br^{-1} förändras under reaktionens gång, är synnerligen olika vid de båda isomererna. För α-brom-etyl-propylsulfon äro förändringarna små; sålunda är val SO_3^{-2} : val Br^{-1} 1,46, när 38 % av bromen eliminerats, och 1,44, när 99 % av bromen eliminerats. Ett maximivärde, 1,50, har uppmätts vid 68 % bromutträde. Vid α-brom-propyl-etylsulfon har kvoten sitt högsta värde, 0,85, redan i början, då 40 % av bromen utträtt; därefter sjunker värdet hela reaktionstiden och är vid 97 % bromutträde 0,61. Man kan av dessa serier utläsa, att bildningen av sulfit sätter in med god hastighet redan vid reaktionens början och att man icke kan vänta sig att kunna isolera en hypotetisk mellanprodukt, där halogen men icke svavel eliminerats ur molekylen. Att även olefin bildas från första början kändes utan svårighet på lukten.

Frågan om huvudreaktionens mekanism.

Samtliga de undersökta α-mono-halosulfonerna med undantag för α-brom-etyl-fenylsulfon ha sålunda visat sig undergå den egendomliga reaktion med alkali, som resulterar i en av båda alkylgrupperna sammansatt olefin jämte sulfit, en reaktion som är märklig på grund av den lätthet, med vilken den utspelas vid även relativt låga temperaturer (25 à 45°). Kontrasten med de av Ingold och medarbetare (jfr det inledande kapitlet) vid c:a 200° genomförda sulfonspaltningarna är påfallande, även beträffande reaktionens sannolika mekanism. I de fall (Ingold och Jessop (1930)) ett av tvenne till sulfongruppen bundna radikaler bestående kolväte uppkom, torde detta ha bildats ur radikalerna från *två* molekyler sulfon. Vid α-halo-sulfonernas reaktion med alkali bildas däremot — vilket måste anses som ett betydelsefullt faktum — olefin intramolekylärt.

Under sådana omständigheter måste man ovillkorligen fråga sig, om icke en trering av sammansättningen

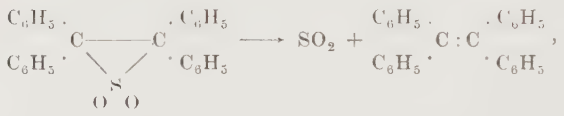


utbildas i samband med att halogenväte elimineras ur molekylen. Förf. är medveten om att kemiens historia har många exempel på hypoteser om treringar, vilka sedermera ersatts av helt andra åskådningar. Dock synes det just i föreliggande fall vara ovan-

ligt berättigat att tillgripa en dylik hypotes. Av särskilda skäl, som tala för möjligheten av en trering, må anföras dels att treringar med tvåvärt svavel verkligen kunna existera (t. ex. den av Delépine (1920) beskrivna etylensulfiden, $\begin{array}{ccc} CH_2 & \text{——} & CH_2 \\ & \diagdown\ S\ \diagup & \end{array}$), dels att vinkeln mellan kol-svavelbindningarna vid en sulfonylgrupp sannolikt är betydligt mindre än motsvarande vinkel vid en sulfidgrupp. Lüttringhaus och Buchholz (1939) ha på grundval av ringslutningsförsök kommit till den slutsatsen, att nämnda vinkel vid sulfoner är så liten som 75° eller högst 90°, medan den är 112° för sulfider; alternativt är deformationsenergien mycket låg.

Staudinger och Pfenninger (1917) anse sig ha erhållit tetrafenyl-etylensulfon genom inverkan av svaveldioxid på difenyl-diazometan. Den erhållna substansen sönderföll vid upphettning med eller utan vatten mycket lätt i SO_2 och tetrafenyl-etylen:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot & & \cdot C_6H_5 \\ & C\text{———}C & \\ C_6H_5 \cdot & \diagdown\ S\ \diagup & \cdot C_6H_5 \\ & O\ \ O & \end{array} \longrightarrow SO_2 + \begin{array}{ccc} C_6H_5 \cdot & & \cdot C_6H_5 \\ & C:C & \\ C_6H_5 \cdot & & \cdot C_6H_5 \end{array},$$



en reaktion, som torde kunna betraktas som modell till det senare skedet av α-halo-alkylsulfonernas alkaliska sönderdelning.

Någon alifatisk eller med mindre än fyra fenylgrupper substituerad etylensulfon synes dock hittills icke ha blivit framställd. Troeger och Hornung (1897) beskriva visserligen bl. a. en substans, som icke smälter ens vid 230° och som förmodas ha sammansättningen $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{ccc} CH & \text{———} & CH_2 \\ & \diagdown\ SO_2\ \diagup & \end{array}$, men av beskrivningen att döma torde det snarast röra sig om en högpolymer produkt. Förf. har själv (opublicerade försök) sökt framställa osubstituerad etylensulfon genom oxidation av etylensulfid med persyror, ozon m. m. men hittills misslyckats såtillvida, att ständigt mer eller mindre högpolymera produkter med en syrehalt understigande sulfonstadiets uppstått; måhända är denna syntesväg olämplig på grund av den stora spänning, som råder i etylensulfidringen. Det förefaller ingalunda otroligt, att en etylensulfon lättare kan bildas genom reaktionen mellan α-halosulfon och alkali. Dess livslängd i alkalisk lösning är troligen ej stor men vore under alla förhållanden intressant att utröna.

KAP. III.

Experimentellt.

Analysmetoder.

Kol- och vätebestämningarna ha utförts i halvmikroskala med hjälp av en automatisk förbränningsapparat enligt Reihlen och Weinbrenner, tillverkad av E. Bühler, Tübingen. I de fall lättflyktiga vätskor skulle analyseras, invägdes dessa i ett litet U-format kärl, som anslöts direkt till förbränningsröret. Syrgasen fick passera genom detta kärl, som hölls nedkylt vid sådan temperatur, att vätskan avdunstade i lämplig takt. Efter analysen kontrollvägdes kärlet.

Halogen- och svavelbestämningar ha utförts genom förbränning enligt Grote och Krekeler (1933), företrädesvis i dess av Schöberl (1937) givna utformning. Svavel bestämdes härvid gravimetriskt som $BaSO_4$, halogen volumetriskt genom titrering med merkurinitratlösning, varvid difenylkarbazon användes som indikator. Metodiken har av Ramberg och Bäcklund beskrivits i Svensk Kemisk Tidskrift (1939).

Natrium och kalium i salter av organiska syror bestämdes i halvmikroskala genom avrykning med svavelsyra ur en liten platinadegel; i tillämpliga delar följdes det vid mikroavrykningar brukliga förfaringssättet (jfr Weygand (1931)).

Molekylarviktsbestämningarna utfördes i Beckmanns apparat för kryoskopi. Som lösningsmedel användes vatten, vars molekylära fryspunktsnedsättning antogs = 18,35.

Metoder för bestämning av fysikaliska konstanter.

Vid smältpunktsbestämningar hos substanser med smältpunkter under 100° har substansen alltid befunnit sig i tillsmälta, tunnväggiga smältpunktsrör, vilka jämte termometer nedsänkts i en

bägare med vatten, som hållits effektivt omrört med en propelleromrörare. Speciellt vid låga smältpunkter ($< 50°$) synes uppvärmning med svavelsyrabad utan mekanisk omrörning lätt kunna ge falska resultat, i första hand troligen beroende på svavelsyrans vid låga temperaturer alltför stora viskositet och därav följande dåliga konvektion. Även vid uppvärmning med omrört vatten måste man emellertid, som erfarenheten visar, låta temperaturen stiga mycket långsamt, för att temperaturjämvikt skall inställa sig mellan termometern, resp. substansen i smältpunktsröret, och den omgivande tempereringsvätskan. Som regel har temperaturen icke tillåtits stiga mer än högst $0{,}5°$ per minut i närheten av smältpunkten vid dessa låga temperaturer. Smältpunkter över $100°$ ha däremot bestämts på vanligt sätt i svavelsyrabad; temperaturstegring högst $1°$ per minut. Genom användning av termometrar enl. Anschütz har korrektion för utskjutande kvicksilverpelare bortfallit. De använda termometrarna voro antingen kalibrerade av PTR eller också jämförda med av PTR kalibrerad normaltermometer. Dylik jämförelse gjordes vid lägre temperaturer i termostat, vid högre temperaturer i ångan av ett antal kokande vätskor av högsta renhet (bensol, toluol, vatten, etylenbromid, bromoform). Alla smältpunktsvärden kunna betraktas som korrigerade.

Vid bestämningarna av kokpunktsintervall i samband med destillationer användes genomgående termometrar enl. Anschütz. Vad som ovan sagts om kalibrering gäller även här; alla kokpunktsvärden äro att anse som korrigerade.

Tätheten hos vätskor bestämdes med en liten Sprengel-Ostwald-pyknometer rymmande c:a 1 ml. För undvikande av fel till följd av avdunstning användes vid de mest lättflyktiga vätskorna en pyknometer med särskilt långa, snett uppatriktade kapillärrör, vilka dessutom graderats och kalibrerats. Genom att pyknometern blott fylldes så mycket, att ungefär halva längden av kapillärrören blevo vätskefyllda, undveks avdunstning praktiskt taget fullständigt; diffusionen genom de trånga kapillärrören var ytterst långsam. En liknande anordning har nyligen (1944) beskrivits av Lipkin.

Brytningsindex mättes med en Abbe-refraktometer, vars dubbelprisma tempererades till $20{,}0°$ med hjälp av termostat och cirkulationspump.

Vid flera tillfällen har den av Ramberg (1937) utarbetade metodiken för rening av substanser genom utfrysning och centrifugering i delade centrifugrör visat sig vara till stor nytta.

För övriga apparater och anordningar redogöres längre fram i samband med beskrivningar av experimenten.

Klor-metyl-etylsulfon.

$CH_2Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Framställning.

$$CH_2O + C_2H_5 \cdot SH + HCl \rightarrow CH_2Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_3 + H_2O$$

$$CH_2Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\,O \rightarrow CH_2Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Klor-metyl-etylsulfid, $CH_2Cl \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Föreningen framställdes enligt Böhme (1936) av polyoximetylen, etylmerkaptan och torrt klorväte. Av 48 g polyoximetylen (framställd av 1 vol. 40 %ig formalin + c:a 0,4 vol. konc. svavelsyra) samt 100 g etylmerkaptan jämte klorväte erhölls efter en första destillation en färglös raprodukt med kp_{755} 122—148°. Vid omdestillering efter några dagar utvanns 53,3 g med kp_{760} 124—132°. Denna mängd motsvarar c:a 30 % utbyte, räknat på etylmerkaptanen; förmodligen kan bättre utbyte fås vid noggrannare kontroll av klorväteinledningen.

Böhme uppgiver ett utbyte av 60—70 g = 60 % utbyte vid satsning av 31 g etylmerkaptan. Här föreligger troligen ett tryckfel, eftersom 60—70 g skulle motsvara c:a 103—120 % utbyte.

Klor-metyl-etylsulfon, $CH_2Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Oxidationen av sulfiden utfördes enligt Böhme (1937) med ftalmonopersyra i eterlösning. Av 33,9 g (= 0,307 mol) sulfid och 4,55 liter 0,27-n ftalmonopersyra-lösning erhölls 40 g av en produkt med kp_9 119—120,7°. Det färglösa destillatet kristalliserade spontant i stora genomskinliga prismer. Vid centrifugering i delade centrifugrör vid rumstemperatur avslungades blott en obetydlig mängd vätskefas från kristallerna, vilkas smp var 32,0—32,2°. Böhme uppger för klor-metyl-etylsulfon kp_{17} 134°, smp 33—34°.

22,20 mg sbst.: 7,822 ml 0,01985-n $Hg(NO_3)_2$

$C_3H_7O_2ClS$ 142,6 ber. Cl 24,86 %

funnet » 24,80 »

Reaktionen mellan klor-metyl-etylsulfon och alkali.

Alkaliförbrukning och halogenutträde vid reaktionen.

Vid bestämningen användes samma anordning, som tidigare nyttjats av Ramberg och Bäcklund (1940) vid arbeten med dietylsulfonens monohalogenderivat. Den utgöres (se fig. 6) av en 20 ml rundkolv med tillhörande inslipat rör, vid vars övre ända ett litet Wills kulrör är fastsmält. Det inslipade röret har c:a 1 cm inre diameter och fungerar som återloppskylare. Vid bestämningen finnes i kulröret en ringa mängd kolsyrefritt vatten, försatt med tymolftalein; yttre ändan på kulröret är förbunden

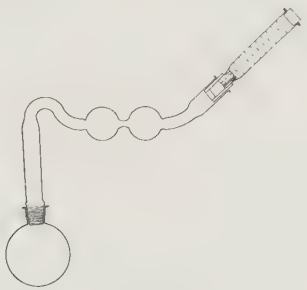


Fig. 6.

med ett litet natronkalkrör. I kolven infördes 1 à 2 millimol α-halo-sulfon jämte en känd mängd (c:a 6 millival) karbonatfri 2-n kalilut. Kolven upphettades därefter i kokande vattenbad eller metallbad vid 95—100° så länge, att all halosulfon kunde beräknas vara sönderdelad. Efter avsvalning spolades röret med kolsyrefritt vatten, som fick rinna ned i kolven, varefter innehållet titrerades med salpetersyra till just försvinnande indikatorfärg (thymolftalein). Genom tillsättning av ringa mängd (~ 0,01 ml) kalilut erhölls svagt blå färg. På samma sätt gjordes en blindtitrering utan tillsats av bromsulfon; ur differensen beräknas alkaliförbrukningen. Vid alla försök förblev vätskan i kulröret färglös; således hade intet alkali förlorats som av gasströmmen medförd dimma.

Efter titreringen nedspolades kolvinnehållet i en bägare, innehållande starkt salpetersur silvernitratlösning i överskott. Utfällt halogensilver bestämdes gravimetriskt för kontroll av sönderdelningens fullständighet.

Vid försöken med klor-metyl-etylsulfon visade det sig — till skillnad från övriga på samma sätt undersökta α-halosulfoner — att alkaliförbrukningen avsevärt varierade med behandlingstiden, så länge denna understeg c:a 90 minuter. Vid reaktionen kunde en långsam gasutveckling iakttagas; denna var ej pulserande. I allmänhet gick sulfonen i lösning redan efter 15 minuters värmning.

0,2290 g (= 1,607 millimol) klor-metyl-etylsulfon värmdes med 3,00 ml c:a 2-n kalilut under 200 minuter. Samma mängd lut förbrukade vid blindprov 6,14 ml 0,9701-n salpetersyra. Vid tillbakatitrering efter sönderdelningen åtgick 2,22 ml salpetersyra. Skillnaden, 3,80 millival, motsvarar en alkaliförbrukning av 2,37 val per mol sulfon. AgCl vägde 0,2278 g (= 1,59 millimol), vilket motsvarar 0,99 val Cl^{-1} per mol sulfon.

Bestämning av SO_3^{-2}, som bildas vid reaktionen mellan klor-metyl-etylsulfon och KOH.

Bestämningen utfördes i huvudsak enligt av Ramberg och Bäcklund (1940) tidigare använd metod; apparatens konstruktion framgår av fig. 7. Förlaget V beskickades med 3 ml 2-n kalilut, 0,5 ml perhydrol (båda fria från SO_4^{-2}) samt lämplig mängd vatten, kolven K med 3 ml kalilut.

I kolven A kokades 15 ml 1-n saltsyra 10 minuter under genomledande av en ström av kvävgas, som medelst glödande kop-

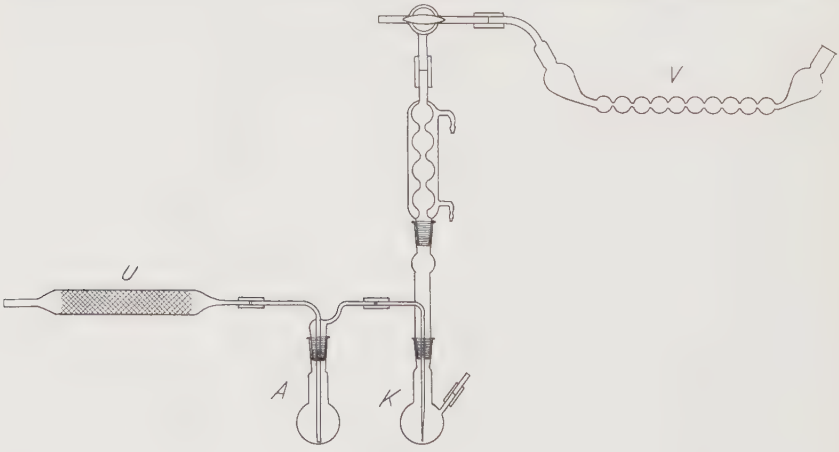


Fig. 7.

par (U) befriats från syrgas. Därpå hopkopplades kolvarna A och K med hjälp av en tjockväggig gummislang. Trevägskranen ställdes så, att apparaten kommunicerade med atmosfären, varefter apparaten utan uppvärmning utspolades med kvävgas under 15 minuter. Nu infördes genom sidoröret till kolven K 0,1968 g (= 1,380 millimol) klor-metyl-etylsulfon i form av pastiller; härvid var trevägskranen stängd och kvävgasströmmen förstärkt. Så snart sulfonen införts, tillslöts sidoröret åter, varefter trevägskranen ställdes i sitt förra läge och kvävgasströmmen minskades.

K upphettades för fri låga till svag kokning, varvid sulfonen snabbt gick i lösning. Upphettningen varade 90 minuter, varefter kolven fick svalna. Trevägskranen ställdes så, att kylaren förbands med förlaget V, varefter man genom att vända kolven A upp och ned kunde införa överskott av saltsyra i K, som sedan värmdes till sakta kokning under en timme. Av kvävgasströmmen drevs all svaveldioxid över till V, vars innehåll restlöst utspolades i en bägare. Efter en stunds värmning surgjordes lösningen med saltsyra och fälldes med bariumklorid. $BaSO_4$ vägde 0,1711 g = 0,733 millimol, vilket motsvarar 1,06 val SO_3^{-2} per mol sulfon.

Som kontroll sattes bariumklorid till reaktionslösningen i K. Ej ens den minsta grumling inträdde härvid; ej heller efter oxidation med perhydrol.

Bestämning av SO_3^{-2}, som bildas vid reaktionen mellan klormetyl-etylsulfon och $Ba(OH)_2$.

Kolven K beskickades vid detta försök med 3,16 g $Ba(OH)_2.8\,H_2O$ samt 8 ml kolsyrefritt vatten och kolven A med 7 ml 4-n saltsyra. I övrigt utfördes bestämningen som vid närmast föregående experiment. Vätskan i K var grumlig till följd av bariumkarbonat och sulfit, varför man ej kunde iakttaga, när sulfonen gick i lösning. Uppvärmningen varade i 90 minuter. Mängden klorsulfon var 0,2344 g = 1,644 millimol och den ur vätskan i förlaget fällda mängden $BaSO_4$ 0,2200 g = 0,9425 millimol, motsvarande 1,15 val SO_3^{-2} per mol sulfon.

Gasvolumetrisk bestämning av vid reaktionen med KOH bildad substans.

Bestämningen utfördes enligt den av Ramberg och Bäcklund (1940) tidigare angivna metoden. Såsom framgår av fig. 8 består

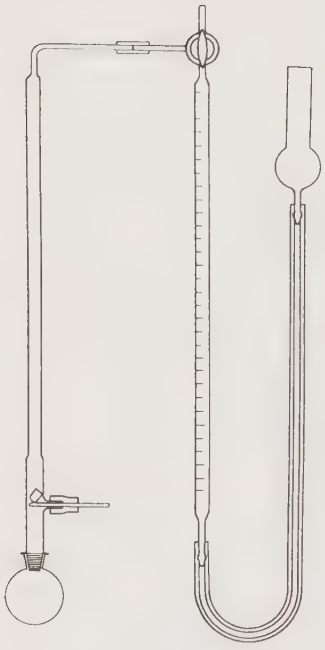


Fig. 8.

apparaten av en gasbyrett, till vilken kopplats ett vertikalt rör (längd 55 cm, inre diam. 0,8 cm), som nedtill hade en inslipad rundkolv och något därovanför en fallinrättning, med hjälp av vilken ett litet rör med avvägd mängd halosulfon kunde bringas att falla ned i kolven.

Gasbyretten var fylld med kvicksilver; på kvicksilvrets yta befann sig några droppar vatten.

I rundkolven avmättes 3,00 ml halogenfri kalilut; i fallröret invägdes 0,2812 g = 1,972 millimol klorsulfon. Efter temperatur- och tryckutjämning ställdes trevägskranen så, att apparaten var avstängd från atmosfären. Lufttemperatur och barometerstånd avlästes, och det lilla röret fick falla ned i kolven, som därpå värmdes under tre timmar i kokande vattenbad med omskakning då och då. Kvicksilverytorna i gasbyrettens båda skänklar höllos i möjligaste mån i jämnhöjd under hela försöket. Sedan apparaten åter antagit rumsluftens temperatur, nivellerades kvicksilverytorna noggrant, och nödiga avläsningar företogos. I den mån rumstemperatur och barometerstånd ändrat sig under försöket, anbringades korrektioner med hänsyn till apparatens totala gasvolym.

Den på gasbyretten avlästa volymökningen var 24,4 ml vid 750,6 mm barometerstånd och 16,5°. Gasmängden motsvarar 0,995 millimol, d. v. s. 0,505 mol gas per mol klorsulfon.

Reaktionskolvens innehåll nedspolades i en bägare och blandades där med vatten från utspolning av det vertikala rörets nederdel. Vätskan vägde 152,1 g och delades i två portioner om 71,9, resp. 80,2 g.

Den mindre portionen surgjordes med salpetersyra och fälldes med silvernitrat; AgCl vägde 0,1312 g. Den större portionen gav efter oxidation med perhydrol och tillsats av saltsyra och bariumklorid 0,1292 g $BaSO_4$. Ur hela mängden lösning skulle alltså ha

erhållits 1,94 millimol AgCl och 1,050 millimol $BaSO_4$, motsvarande 0,982 val Cl^{-1} och 1,06 val SO_4^{-2} per mol sulfon. I samband med surgörningen bestämdes även den ungefärliga alkaliförbrukningen, vilken var c:a 2,35 val per mol sulfon.

Gasvolumetrisk bestämning vid tillsats av sulfit.

Vid detta försök invägdes 0,2485 g = 1,743 millimol klorsulfon i fallröret. I rundkolven avmättes 5 ml 2-n kalilut samt 1 ml av en lösning, innehållande 19 g kaliummetabisulfit per 100 ml; tillsatsen motsvarar c:a 1,7 mol sulfit per mol sulfon. Bestämningen utfördes på samma sätt som vid föregående experiment; uppvärmningen varade i fyra timmar. Den avlästa gasvolymen var 21,5 ml vid 761,5 mm barometerstånd och 17,0°, vilket motsvarar 0,888 millimol. Alltså utvecklades 0,510 mol gas per mol klorsulfon, d. v. s. inom felgränserna samma mängd som vid försöket utan sulfittillsats.

Gasvolumetrisk bestämning vid reaktionen med $Ba(OH)_2$.

0,2137 g = 1,499 millimol klorsulfon invägdes i fallröret. Rundkolven (som vid detta experiment rymde 27 ml) beskickades med 3,16 g $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ (~ 10 millimol) samt 15 ml kolsyrefritt vatten. Innan fallröret släpptes ned, värmdes kolvens innehåll för att bariumhydroxiden skulle lösa sig. I övrigt utfördes bestämningen som vid reaktionen med kalilut; uppvärmningstid 3 1/2 timme.

Den vid 18° och 766,5 mm barometerstånd avlästa gasvolymen var 22,6 ml motsvarande 0,935 millimol. Per mol klorsulfon hade alltså utvecklats 0,624 mol gas.

Vid ett liknande försök erhölls av 0,1868 g (= 1,310 millimol) klorsulfon 18,4 ml gas vid 19,1° och 754,6 mm barometerstånd, motsvarande 0,745 millimol gas, alltså 0,57 millimol gas per mol klorsulfon. Efter surgörning med salpetersyra och fällning med silvernitrat gav reaktionsblandningen 0,1870 g = 1,305 millimol AgCl, d. v. s. 0,996 val Cl^{-1} per mol sulfon.

Kondensering av gas, som bildas vid reaktionen mellan klormetyl-etylsulfon och $Ba(OH)_2$; bromaddition.

Sönderdelningen företogs med baryt, eftersom de gasvolumetriska experimenten givit större utbyte gas vid baryt än vid kali-

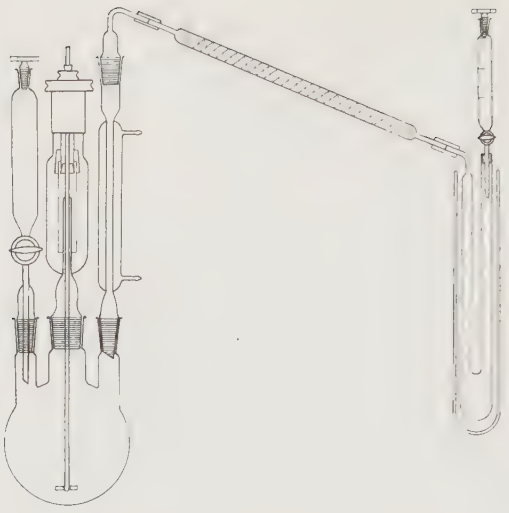


Fig. 9.

lut; dessutom skulle troligen sökandet efter övriga reaktionsprodukter i vattenlösningen underlättas.

En trehalsad 1-liters kolv hade dropptratt, omrörare med kvicksilverlås samt en liten återloppskylare i resp. slipningar (fig. 9). Till kylarens övre ända var kopplat ett torkrör, innehållande Drierite, och därefter vidtog ett U-format förlag, som hölls nedsänkt i ett genomskinligt Dewarkärl, fyllt med alkohol-torris med en temperatur av c:a $-75°$. Kolven innehöll 211 g ($\sim 0{,}67$ mol) $Ba(OH)_2 . 8\,H_2O$, 700 ml kolsyrefritt vatten samt 14,25 g = 0,1 mol klor-metyl-etylsulfon. Kolven uppvärmdes med igångsatt omrörare i vattenbad. Så småningom inträdde gasutveckling samt kondensering i U-röret. Från en liten dropptratt med brom »titrerades» kondensatet hela tiden, varvid bromöverskott i möjligaste mån undveks. Som regel adderades varje droppe brom under loppet av några sekunder. Uppvärmningen av kolven avbröts efter tre timmar; i kolven kvarvarande gas drevs över till U-röret med hjälp av vatten, som tillfördes genom dropptratten, samt genom försiktig blåsning genom densamma.

Den i kallt tillstånd tjockflytande vätskan i förlaget var något röd till följd av bromöverskott (brom hade frusit fast i U-röret) och vägde 11,5 g. Efter tvättning med bisulfitlösning återstod 9,75 g vätska med halmgul färg; volymen var c:a 5 ml. Vätskan,

som luktade likt etylenbromid, destillerades ur en liten fraktionskolv vid 760,7 mm Hg. Först vid 140° destillerade den första droppen över; 0,3 g fördroppar togos. Huvudfraktionen, 8,5 g, hade kp_{760} 141—142° och n_D^{20} 1,5201.

14,55 mg sbst.: 7,283 ml 0,01985-n $Hg(NO_3)_2$
$C_3H_6Br_2$ (201,9) ber. Br 79,16 %
funnet » 79,40 »

Data stämma väl överens med i litteraturen givna värden för propylendibromid. Enligt Kharasch, Engelmann och Mayo (1937) har den sistnämnda föreningen kp_{740} 140,7—140,8° och n_D^{20} 1,5200; Timmermans (1921) har funnit kp_{760} 139,9°. I Int. Critical Tables Vol. I, New York 1928 uppges n_D^{20} 1,5203.

Isolering av sulfonat ur vattenfasen efter sönderdelning av klor-metyl-etylsulfon med baryt.

Reaktionslösningen från föregående försök utspäddes med vatten och befriades genom inledning av koldioxid samt efterföljande filtrering från överskott av baryt. Det neutralt reagerande filtratet utskakades fyra gånger med kloroform, varvid endast 0,13 g av en oljeartad, icke närmare undersökt substans utvanns, och indunstades därefter till torrhet på vattenbad. Den torra saltmassan vägde 15 g och innehöll till stor del bariumklorid. Av förförsök framgick, att man med absolut alkohol kunde extrahera dels ett mycket lättlösligt och hygroskopiskt salt, dels ett något mer svårlösligt och väl kristalliserande salt. Huvudmängden av saltmassan utkokades i två repriser med absolut alkohol, först med 50 ml, sedan med 500 ml.

De båda extrakten indunstades var för sig till torrhet, och de återstående produkterna löstes i vatten för att befrias från bariumklorid. Detta skedde genom fällning med mättad silversulfatlösning, som tillsattes ur byrett, så länge någon silverkloridfällning kunde iakttagas. Mellan varje tillförsel av silversulfatlösning centrifugerades lösningen, så att all fällning sedimenterade. Vid överskott av silversulfat utföll enbart bariumsulfat, vilket lätt kunde iakttagas; i sådant fall tillsattes utspädd bariumkloridlösning i behövlig mängd. Ur de sålunda från klorion befriade lösningarna erhölls vid indunstning 0,85 g resp. 1,12 g bariumsalt.

Den förra portionen, vilken härrörde från 50-ml-extraktet, var starkt hygroskopisk och ytterligt lättlöslig, varför någon definierbar substans ej kunde utvinnas därur; likaså misslyckades alla försök att genom överföring till fenylhydrazinsalt (jfr Latimer och Bost (1937)) karakterisera substansen. Den från 500-ml-extraktet härstammande portionen kunde däremot lätt omkristalliseras ur 85 %ig alkohol, varvid den kristalliserade i tunna glänsande fjäll. Efter två kristalliseringar vägde substansen 0,6 g. Den visade sig ha kristallvatten, som med användande av en Hg-ångstrålpump kunde avlägsnas på en timme vid 140°.

201,20 mg sbst förlorade 9,28 mg H_2O
23,10 » » 13,39 mg $BaSO_4$ (avrykning med H_2SO_4)
30,14 » » 17,54 + 17,38 mg $BaSO_4$ (Grote-Krekeler)
42,18 » » 27,80 mg CO_2, 15,27 mg H_2O

$C_6H_{14}O_6S_2Ba \cdot H_2O$ (401,66)	ber.	4,49 % H_2O	funnet 4,61 %
	»	34,20 » Ba	» 34,11 »
	»	15,96 » S	» 15,91 »
	»	17,94 » C	» 17,97 »
	»	4,02 » H	» 4,05 »

Enligt analyserna är substansen bariumsaltet till en propylsulfonsyra. Vid undersökning i polarisationsmikroskop visade det sig emellertid, att två olika kristallformer voro för handen, vilka genom direkt jämförelse (se kap. II, sid. 27) kunde identifieras som Ba-n-propylsulfonat och Ba-isopropylsulfonat.

Undersökning av klor-metyl-etylsulfonens resistens mot vatten.

1,43 g (= 10 millimol) klorsulfon kokades i två timmar med 50 ml vatten i en med återloppskylare försedd kolv. Klorsulfonen gick därvid i lösning redan efter någon minut. Efter avsvalning utspäddes den klara lösningen med vatten till 100,0 ml volym. Till 5 ml därav sattes salpetersyra och silvernitratlösning, varvid en nätt och jämnt märkbar opalescens inträdde. Ett annat prov med 10 ml volym (motsvarande 1 millimol klorsulfon) titrerades med 0,100-n NaOH till begynnande thymolftaleinfärg. Härvid förbrukades 0,11 ml lut, vilket motsvarar en alkaliförbrukning av 0,011 val per mol klorsulfon. Återstoden av lösningen, 85 ml, motsvarande 8,5 millimol klorsulfon, utskakades fyra gånger med kloroform. Vid avdunstning av extraktet erhölls 1,08 g (= 89 %

utbyte) välkristalliserad och nästan luktfri produkt med smp 31,5—32,0°. Blandprov med ren klor-metyl-etylsulfon (smp 32,1—32,2°) gav smp 31,8—32,1°. Den merkaptanliknande lukt, som förut trots upprepade omkristalliseringar och centrifugeringar vidlådde klorsulfonen, försvann till största delen vid behandlingen med vatten, varför denna torde vara en användbar reningsmetod.

α.α′-Diklor-dietylsulfon.

$CH_3 \cdot CHCl \cdot SO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$

Framställning.

α.α′-Diklor-dietylsulfon har framställts av Lewin (1930) genom oxidation av motsvarande sulfid med bensoepersyra i kloroformlösning. Förf. har i st. f. bensoepersyra använt en lösning av ftalmonopersyra i eter, framställd enligt Böhme (1937). Försök att oxidera med perhydrol i isättika förde icke längre än till sulfoxidstadiet, medan försök med natriumpermanganat löst i isättika resp. aceton resulterade i spjälkning av molekylen.

α.α′-Diklor-dietylsulfid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot S \cdot CHCl \cdot CH_3$.

Föreningen framställdes enligt Mann och Pope (1923) av trithioacetaldehyd och svavelmonoklorid (S_2Cl_2). Teknisk svavelmonoklorid renades genom destillation och vakuumdestillation med tillsats av svavel och aktivt kol (Mann, Pope och Vernon (1921)). Den renade svavelmonokloriden hade kp_{8-9} 28°.

Av 192 g trithioacetaldehyd och 111 ml svavelmonoklorid, som först blandats under kylning och därefter upphettats 90 min. på vattenbad, erhölls efter en första vakuumdestillering 53 g råprodukt. Efter ytterligare två vakuumdestillationer, varav den sista i en kolonn enl. Smith (1936), erhölls en huvudfraktion (33 g) med kp_{15} 55—58°. Mann och Pope uppge för α.α′-diklor-dietylsulfiden kp_{15} 54—56°.

Oxidation av α.α′-diklor-dietylsulfid.

30,5 g (= 0,192 mol) sulfid löstes i 100 ml torr eter, nedkyldes till c:a 0° och blandades med 1 400 ml (= 0,784 val) av en lika kall 0,56-n lösning av ftalmonopersyra i eter. En efter 24 timmar kvarstående ringa halt av peroxid i eterlösningen avlägsnades genom inblåsning av SO_2-gas. Eterlösningens avdunstningsåter-

stod utkokades noga med kloroform. Ur kloroformextraktet erhölls 35,6 g kristalliserad, men något smetig råprodukt, varur genom upprepade omkristalliseringar med ungefär samma vikt bensin som lösningsmedel 25 g ren $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon med smp 77,8—78,1° kunde utvinnas. Lewin (1930) uppger smp 78—80°. Sulfonen är mycket svårlöslig i kallt vatten, något löslig i hett vatten och mycket lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel. Den destillerar lätt tillsammans med vattenånga vid 100°.

Reaktionen mellan $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon och alkali.

Experimenten, särskilt de kvantitativa bestämningarna, försvårades avsevärt av klorsulfonens svårlöslighet i förening med dess benägenhet att destillera med vattenånga. I de fall, då en återloppskylare användes, utkristalliserade gärna med vattenånga förflyktigad klorsulfon i denna. Vid en rad förförsök konstaterades, att man lämpligen låter reaktionen äga rum vid 80—85° under effektiv dispergering av den smälta klorsulfonen med hjälp av en snabbgående propelleromrörare.

Alkaliförbrukning och halogenutträde vid reaktionen.

0,2031 g (= 1,063 millimol) $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon invägdes i en 50 ml rundkolv av Jena Geräteglas 20. Kolven var försedd med en kort återloppskylare, genom vilken en propelleromrörare var trädd. Till klorsulfonen sattes 4,873 ml av en c:a 2-n kalilut; samma mängd kalilut förbrukade vid titrering 10,11 ml 1,006-n HNO_3.

Kolven med innehåll uppvärmdes i vattenbad till 80—85°; så snart klorsulfonen smält, sattes propelleromröraren igång, varigenom en grov emulsion av klorsulfonen erhölls. Denna löste sig fullständigt inom loppet av en halv timme; uppvärmningen fortsattes likväl under ytterligare en halv timme.

Efter avsvalningen titrerades den klara lösningen med 1,006-n HNO_3, varav förbrukades 6,93 ml. Skillnaden, 10,11—6,93 = 3,18 ml 1,006-n syra motsvarar 3,20 millival.

Per mol klorsulfon hade alltså förbrukats 3,01 val lut.

Efter ytterligare tillsats av HNO_3 fälldes lösningen med $AgNO_3$. Härvid erhölls 0,2950 g AgCl (= 2,058 millimol).

Per mol klorsulfon kunde alltså 1,936 val klorid, d. v. s. 97 %, av kloren redovisas i reaktionslösningen.

Bestämning av SO_3^{-2}, som uppkommit vid reaktionen.

Bestämningen utfördes med den anordning och enligt den metod, som beskrives å sid. 46 (fig. 7). Uppvärmningen varade i fyra timmar (c:a 95°); kolven skakades försiktigt då och då. En mindre mängd sulfon destillerade med vattenångan och avsatte sig i kylaren. Pastillerna vägde tillhopa 0,2117 g, motsvarande 1,108 millimol. I förlaget erhållen svavelsyra gav blott 0,0115 g $BaSO_4$, motsvarande 0,0493 millimol. Per mol klorsulfon erhölls alltså 0,089 val sulfition.

Bestämning av SO_4^{-2}, som erhålles efter oxidation av reaktionslösningen med vätesuperoxid.

0,2424 g (= 1,269 millimol) $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon värmdes under turbinering med 5 ml c:a 2-n KOH. Sulfonen löste sig fullständigt efter en halv timme vid 85°; uppvärmningen fortsatte under ytterligare en halv timme. Efter avsvalning tillsattes överskott av svavelsyrafri perhydrol för oxidation av bildat sulfit. Lösningen surgjordes därefter med HCl och fälldes på vanligt sätt med $BaCl_2$. Härvid erhölls 0,0148 g $BaSO_4$ (0,0634 millimol), motsvarande 0,10 val SO_4^{-2} per mol sulfon.

Undersökning rörande uppkomsten av gasformiga eller flyktiga ämnen vid sönderdelning av $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon.

Vid prov i den å sid. 48 (fig. 8) beskrivna apparaten kunde ingen mätbar gasutveckling konstateras. Ej heller kunde, när sönderdelningen företogs i en destillationsapparats kokare, någon kondenserbar substans uppfångas i förlaget, frånsett en ringa mängd av klorsulfonen själv, som destillerat över tillsammans med vattenånga.

Isolering av sulfonat, som finns i vattenfasen efter alkalisk sönderdelning av $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon.

9,55 g (= 0,05 mol) sulfon turbinerades med 200 ml 2,039-n KOH i en 500 ml vidhalsad kolv vid c:a 85°. Efter 6 minuter hade all sulfon löst sig, varpå uppvärmningen fortsattes utan omrörning en timme. Efter avsvalning var kolvens innehåll en svagt gul, alldeles klar lösning. För neutralisering (thymolftalein) fordrades

55,6 ml 4,693-n H_2SO_4. Vid reaktionen hade alltså förbrukats 0,147 val KOH, motsvarande nära 3 val lut per mol sulfon; detta värde stämmer väl överens med det i ett föregående experiment erhållna (3,01 val lut per mol sulfon).

Lösningen indunstades därefter i vakuum vid c:a 30°. Återstoden pulvriserades och fick torka till konstant vikt i vakuumexsiccator. Det torra pulvret utkokades med 300 ml absolut alkohol under 1 ½ timme och filtrerades därefter i värmemantlad tratt. Vid avsvalning utbildades små, glänsande kristallfjäll, vilka avsögos. Vikt i torrt tillstånd: 6,00 g. Preparatet innehöll endast spår av halogen och var lättlösligt i vatten. Med kloroform kunde intet extraheras ur vattenlösningen, även sedan denna surgjorts med svavelsyra. Egenskaperna tyda på saltet av en stark syra.

39,50 mg sbst.: 19,70 mg K_2SO_4
39,08 mg sbst.: 39,28 mg CO_2, 13,24 mg H_2O
20,49 mg sbst.: 27,26 mg $BaSO_4$

$C_4H_7O_3SK$ (174,25)	ber.	22,44 % K,	funnet 22,38 %
	»	27,57 % C,	» 27,43 %
	»	4,05 % H,	» 3,79 %
	»	18,40 % S,	» 18,27 %

Utöver dessa analyser gjordes en kryoskopisk molekylarviktsbestämning med 15,0 g vatten som lösningsmedel (molekylära fryspunktsnedsättningen = 18,53).

0,0947 g sbst.: $\Delta t = 0{,}140°$; $M = 83{,}5$
0,0947 + 0,1195 g sbst.: $\Delta t = 0{,}314°$; $M = 84{,}3$
0,0947 + 0,1195 + 0,1109 g sbst.: $\Delta t = 0{,}465°$; $M = 86{,}4$

Som medelvärde på molekylarvikten erhölls värdet 84,7. Då preparatet i vattenlösning kan antagas vara till största delen dissocierat i två ioner, skulle det odissocierade saltet få molvikten 169,6. För $C_4H_7SO_3K$ beräknas 174,25.

Ur moderluten till den nyss omnämnda portionen (6,00 g) kunde ytterligare 0,99 g produkt av samma utseende utvinnas, sedan 220 ml av alkoholen avdestillerats.

54,53 mg sbst.: 27,21 mg K_2SO_4
Funnen K-halt: 22,39 %.

Tillhopa erhölls alltså 6,99 g rent kristalliserat kaliumsalt av sammansättningen $C_4H_7SO_3K$. Denna formel motsvarar närmast kaliumsaltet av en butensulfonsyra. De följande experimenten inriktades dels på additionsförsök (addition av HOBr), dels på bestämning av dubbelbindningens ort genom ozonolys.

Addition av HOBr till det vid alkalisk sönderdelning av $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon vunna saltet.

0,39 g (= 2,24 millimol butensulfonat) av saltet löstes i 5 ml vatten i en 50 ml Erlenmeyerkolv med inslipad propp. 13,0 ml (= 2,33 millimol) av en 0,18-molar lösning av brom i vatten tillsattes därpå vid rumstemperatur. Bromlösningen avfärgades ögonblickligen i den mån den tillsattes; först mot slutet erhölls en svag, kvarstående färgning.

Lösningen fick indunsta för fläkt vid låg temperatur. Återstoden torkades i vakuumexsiccator över fast KOH och gav då 0,83 g något smetiga kristaller. Efter omkristallisering ur 15 ml 93 % alkohol erhölls 0,41 g kristaller, vilka dock gåvo tämligen stark fällning med $AgNO_3$. De behandlades därför med Ag_2SO_4-lösning i mot Br^{-1}-halten svarande mängd. AgBr-fällningen frånfiltrerades, och den till torrhet indunstade återstoden utkokades med 10 ml absolut alkohol. Vid avsvalning utvanns 0,28 g kristalliserad produkt, vilken icke gav fällning med $AgNO_3$ vid rumstemperatur.

68,94 mg sbst.: 22,04 mg K_2SO_4
13,94 mg sbst.: 2,58 ml 0,01984-n $Hg(NO_3)_2$
19,31 mg sbst.: 16,51 mg $BaSO_4$
$C_4H_8O_4BrSK$ (271,2) ber. 14,42 % K, funnet 14,34 %
» 29,47 % Br, » 29,34 %
» 11,82 % S, » 11,74 %

Bestämning av dubbelbindningens läge genom ozonolys av det genom alkalisk sönderdelning av $\alpha.\alpha'$-diklor-dietylsulfon vunna saltet.

Valet av lösningsmedel vid ozoniseringen beredde någon svårighet, i det att ifrågavarande salt är fullständigt olösligt i de vanligen brukade lösningsmedlen (t. ex. hexan). Över huvud taget synas ozoniseringar av liknande i vattenlösning starkt dissocierade föreningar icke vara omnämnda i gängse handböcker. Ett tänkbart lösningsmedel vore isättika; dock måste man givetvis härvid avstå från möjligheten att fastslå uppkomsten av vid ozonolysen ev. bildad ättiksyra. Om däremot ozonolysen kunde genomföras i vattenlösning, borde isolerandet av resulterande karbonylföreningar och syror icke vålla svårigheter. Som av det

följande framgår, kunde verkligen ozonolysen med gott resultat utföras i vattenlösning.

Den vid försöken använda ozonapparaten var sammanställd på följande sätt (jfr Fonrobert (1916), Houben (1930), Moeller (1921)). Från en syrgasbomb (syrgasen framställd ur flytande luft) leddes syrgas genom två tvättflaskor med konc. svavelsyra och därefter genom en strömningsmätare, innehållande konc. svavelsyra som manometervätska och kalibrerad för syrgas. Efter passagen genom strömningsmätaren torkades syrgasen ytterligare i ett med fosforpentoxid delvis fyllt rör. Detta var förbundet med det första av två seriekopplade ozonrör av Jena Geräteglas. Ozonrörens effektiva längd var c:a 470 mm, deras yttre diameter 39 mm. De voro nedsänkta i glascylindrar, innehållande med svavelsyra surgjort vatten, vilket tjänstgjorde som yttre elektrod. Alla förbindningar mellan och efter ozonrören voro utförda som normalslipningar, svagt bestrukna med starkt indunstad fosforsyra. Ozonrörens inre elektrodrum stod i förbindelse med ena sekundära polen av en högspänningstransformator (Cenco F 3871-C. 1 KVA, 220/20 000 V). Den andra polen på transformatorn var jordförbunden, likaså ozonrörens yttre elektrod (vattnet i glascylindrarna). Vid försöken reglerades den transformatorn tillförda primärspänningen så, att sekundärspänningen kunde beräknas bli 14 500 V. Vanlig 50-per. växelström användes.

Den från ozonrören kommande ozonhaltiga syrgasen passerade i enlighet med Harries anvisningar (1912) först genom en tvättflaska med 5 % natronlut, därefter genom en tvättflaska med konc. svavelsyra. Som egentliga reaktionskärl användes två seriekopplade 300 ml Erlenmeyerkolvar med normalslipad tvättflaskuppsats. Därifrån leddes syrgasströmmen till ett natronkalktorn, vari oförbrukad ozon fullständigt sönderdelades. Halten av ozon i syrgasen efter tvättningen med NaOH och H_2SO_4 bestämdes vid särskilda försök enligt Schönbein, Treadwell och Anneler (1905). Vid en tillförd syrgasmängd av 0,5 liter per minut var ozonhalten 3,5 volymprocent.

Ozonisering.

1,74 g av saltet (= 10 millimol K-butensulfonat) löstes i 100 ml vatten i den Erlenmeyerkolv, som ozon-syrgasblandningen först

skulle genomströmma. I den andra kolven var enbart 70 ml vatten för absorption av ev. flyktiga sönderdelningsprodukter; båda kolvarna höllos kylda med isvatten. En ström av syrgas (0,5 liter per minut), innehållande 3,5 volymprocent ozon, fick bubbla igenom systemet under en timme. Ett prov, som då uttogs ur reaktionslösningen, avfärgade en ringa mängd bromvatten efter c:a 15 sekunder. Ozoniseringen fortsattes under ytterligare en timme, varefter vid prov bromvatten icke märkbart avfärgades. Innehållet i de båda kolvarna förenades och bragtes genom utspädning med vatten till 200,0 ml volym. Omedelbart efter ozoniseringen frigjorde lösningen en viss mängd jod ur jodkaliumlösning; denna mängd avtog emellertid snabbt, förmodligen på grund av sönderdelning av i vattnet löst ozon, resp. ozonid. Efter två timmar vid rumstemperatur kunde lösningen sägas vara fri från gentemot jodion oxiderande substanser. Lösningen var tydligt sur och gav med $BaCl_2$ en fällning av $BaSO_4$.

Titrimetrisk bestämning av vid ozonolysen bildad fri syra.

4,873 ml av lösningen, motsvarande sönderdelningsprodukterna av 0,244 millimol butensulfonat, titrerades med kolsyrefri natronlut och fenolftalein som indikator. Därvid förbrukades 3,89 ml 0,1268-n NaOH = 0,493 millival. Per mol K-butensulfonat hade alltså bildats 2,02 val fri syra.

Bestämning av vid ozonolysen uppkommen SO_4^{-2}.

En annan portion = 4,873 ml av lösningen fälldes med $BaCl_2$ under för halvmikroanalyser lämpliga betingelser. Därvid erhölls 40,65 mg (= 0,174 millimol) $BaSO_4$, motsvarande 1,43 val SO_4^{-2} per mol butensulfonat.

Bestämning och identifiering av vid ozonolysen bildad flyktig syra.

Isoleringen av flyktiga syror ur den starkt utspädda vattenlösningen gjordes enligt det av Heuser (1915) för myrsyra och ättiksyra angivna förfarandet. I den trehalsade 250-ml kolven (se fig. 10) blandades 20,00 ml av vattenlösningen (motsvarande sönderdelningsprodukterna av en millimol K-butensulfonat) med 100 ml 16 %-ig fosforsyra (Schuchardt p. A.). Systemet hölls evakuerat till 60 mm Hg med hjälp av en till det iskylda förlaget

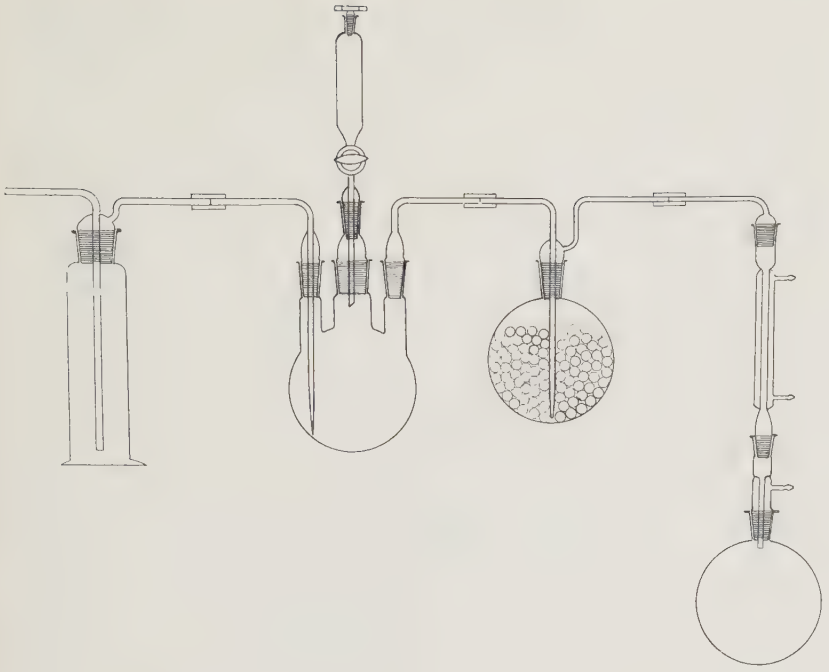


Fig. 10.

ansluten, manostatförsedd vattenstrålpump. En närmast efter den trehalsade kolven kopplad rundkolv var packad med glaskulor och i övrigt tom; den upphettades med vätskebad till c:a 90° och hade till uppgift att kvarhålla stänk av fosforsyra m. m. Den trehalsade kolven uppvärmdes i vätskebad med c:a 60° temperatur, varvid dess innehåll destillerade i lämplig takt. När endast c:a 50 ml var kvar i kolven, tillsattes ytterligare 50 ml vatten genom dropptratten, varpå destillationen fortsattes, tills återigen endast 50 ml fanns kvar i kolven. I förlaget fanns från början 16,00 ml 0,1268-n NaOH; samma mängd av luten motsvarade vid titrering 19,30 ml 0,1051-n H_2SO_4. Vid titrering efter destillationen förbrukades 8,20 ml av svavelsyran (fenolftalein). Alltså hade 1,17 millival syra destillerat över. Efter slutförd titrering utspädes innehållet i förlaget till 200,0 ml volym.

För bestämning av ev. myrsyra (metod enl. Mac Nair (1888)) kokades 100 ml av sistnämnda syradestillat 15 minuter under återloppskylning tillsammans med en lösning av 12 g kaliumbi-

kromat, 30 ml konc. svavelsyra och 100 ml vatten. Den avsvalnade lösningen destillerades sedan på samma sätt som nyss beskrivits, dock utan tillsats av fosforsyra. I förlaget var ursprungligen 10,00 ml 0,1268 n NaOH; efter destillationen tillbakatitrerades med 6,43 ml 0,1051-n H_2SO_4. Vid destillationen hade alltså 0,592 millival flyktig syra gått över; intet hade förstörts genom kromsyrabehandlingen. Slutsatsen blir, att ingen myrsyra bildats vid ozonolysen.

Identifieringen av syradestillatet skedde enligt Rather och Reid (1919) genom överföring till motsvarande fenacylester. 70 ml av syradestillatet (motsvarande 0,41 millival flyktig syra) gjordes tydligt alkalisk gentemot fenolftalein genom tillsats av några droppar 0,1-n NaOH och indunstades därefter till torrhet på vattenbad. I en 25 ml kolv uppvägdes 79,6 mg (= 0,40 millimol) ω-bromacetofenon, som löstes i 4 ml alkohol. Det vid indunstningen erhållna saltet överfördes med hjälp av 4 ml vatten till kolven, varefter 0,5 ml 0,1-n H_2SO_4 tillsattes. Kolven fick stå vid rumstemperatur under en natt, varefter innehållet fick koka en timme under återflöde. Kolvinnehållet indunstades så till halva volymen och inskakades tre gånger med eter. Ur eterextraktet erhölls 57 mg av en olja, som vid stark avkylning kristalliserade. Efter en första omkristallisering ur 4 ml bensin (kp 60—70°) erhölls 43 mg kristaller med smp 48,3—48,6° och efter en andra kristallisering ur 3 ml bensin 31 mg med smp 48,9—49,0°, vilken sedan icke ändrades vid ytterligare omkristalliseringar. Denna smältpunkt överensstämmer med flertalet angivelser för ättiksyrans fenacylester, för vilken Collet (1899) funnit smp 48—49°, Nef (1904) 49°, Hunæus och Zincke (1877) 49—49,5°, v. Auwers och Mauss (1928) 49—50°, Hayashi (1935) 50°. Märkvärdigt nog uppgives emellertid fenacylacetatets smältpunkt i två andra arbeten vara 40°, nämligen hos Hunnius (1877) samt hos Rather och Reid (1919). Sistnämnda författare förmoda, att Hunæus och Zincke erhållit en oren produkt. Även Meyers »Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen», Berlin 1933, angiver 40° som fenacylacetatets smältpunkt.

För kontrolls skull genomfördes ovannämnda reaktion med 0,41 millimol rent natriumacetat i stället för det indunstade syradestillatet. Därvid erhölls på ett par mg när samma utbyte av kristaller med nära överensstämmande smältpunktsintervall. Den

efter två kristallisationer erhållna mängden var 30 mg och smälte skarpt vid 49,0°. Blandprov 1 : 1 med det ur syradestillatet erhållna preparatet smälte vid 48,9—49,0°.

Bestämning av totalmängden av vid ozonolysen bildade aldehyder.

Bestämningen utfördes enl. Ripper (1900); jfr även Kolthoff (1928). 20,0 ml av lösningen (= 1 millimol butensulfonat) neutraliserades med 0,1-n NaOH och försattes med 10,0 ml c:a 0,2-molar kaliumbisulfitlösning. Det hela fick stå vid rumstemperatur under 30 min., varefter lösningen fick rinna ned i 25 ml 0,100-n jodlösning, som sedan tillbakatitrerades med 0,100-n thiosulfatlösning. Härav förbrukades 11,62 ml.

Vid ett blindförsök, då 10,0 ml av kaliumbisulfitlösningen fick rinna ned i 25 ml 0,100-n jodlösning, förbrukades vid tillbakatitrering 6,03 ml 0,100-n thiosulfatlösning. Skillnaden, 5,59 ml 0,100-n lösning, motsvarar 0,56 millival, d. v. s. 0,28 millimol aldehyd.

Vid en annan bestämning användes till 20,0 ml av lösningen endast 5 ml bisulfitlösning och 10 ml jodlösning. Vid tillbakatitreringen av provet åtgick 6,02 ml thiosulfatlösning, vid tillbakatitrering av ett liknande blindprov 1,00 ml thiosulfat. Skillnaden motsvarar här 0,50 millival, d. v. s. 0,25 millimol aldehyd.

Identifiering av vid ozonolysen bildad aldehyd.

Aldehydhalten bestämdes kvalitativt och kvantitativt genom kondensation med dimedon (5.5-dimetyl-1.3-cyklohexandion) enligt Vorländer (1929).

Av den efter ozonolysen till 200 ml volym utspädda lösningen togs 10,0 ml (innehållande sönderdelningsprodukterna av 0,500 millimol K-butensulfonat) till provet. Lösningen neutraliserades och försattes med 5 ml av en 5 %-ig lösning av dimedon i alkohol. Efter några minuters uppvärmning till 50° tillsattes 25 ml vatten. Vid avsvalning avsatte sig glänsande kristaller, vilka efter två dygn avsögos i vägd filtrerdegel och tvättades med några ml kallt vatten. De torkade kristallerna vägde 38,1 mg och hade smp 139,4°; av den skarpa smältpunkten att döma rörde det sig om en enhetlig substans.

Av acetaldehyd på motsvarande sätt framställd etylidendimethon hade smp 140,3°; ett blandprov 1 : 1 mellan de båda substanserna smälte vid 139,9°. I litteraturen angives för etylidendimethon smp 139° (Vorländer), resp. 140,2° (Kao, Yen (1932)). Den erhållna mängden 38,1 mg motsvarar 0,125 millimol acetaldehyd, d. v. s. 0,250 mol acetaldehyd per mol K-butensulfonat. Detta värde stämmer väl överens med det vid titrering erhållna.

Syntes av sek. butylsulfonsyra (K-salt), $CH_3 \cdot CH \cdot SO_3K \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Föreningen framställdes genom en Hemilian-Strecker-syntes (jfr Wagner och Reid (1931)).

45 g sek. butyljodid (Kahlbaum, omdestillerad) kokades under återflöde i 9 timmar med en lösning av 40 g krist. ammoniumsulfit i 80 ml vatten. Efter denna tid hade endast en obetydlig del av butyljodiden reagerat, troligen på grund av svårlösligheten. Därför tillsattes 25 ml alkohol samt ytterligare 20 g ammoniumsulfit. Efter 6 ½ timmes kokning var den undre vätskefasen förbrukad; kokningen fortsattes under ytterligare en timme. All ammoniak bortdrevs sedan genom tillsats av KOH samt inledning av ånga under en längre tid. Genom surgörning med H_2SO_4 och efterföljande kokning bortdrevs därjämte överskottet av SO_2. Efter tillsats av ytterligare H_2SO_4 potenserades i lösningen befintlig jodion med perhydrol, varefter joden frånfiltrerades. Den ringa mängd, som fanns löst, avlägsnades jämte ev. organiska föroreningar genom extraktion med koltetraklorid. Lösningen gjordes svagt alkalisk med KOH och indunstades till torrhet på vattenbad. Till sist torkades återstoden över en natt i torkskåp vid 115°, varefter den pulvriserades. Pulvret utkokades med 350 ml vanlig alkohol, som sedan filtrerades. Vid indunstning av alkoholextraktet erhölls 27,6 g av en produkt, som gav någon grumling med $AgNO_3$ men ingen fällning med $BaCl_2$. Efter omkristallisering ur 75 ml varm 95 % alkohol erhölls 21,4 g i form av ytterst små, hygroskopiska kristallfjäll, som voro fullständigt fria från halogenid.

52,84 mg sbst.: 25,98 mg K_2SO_4

$C_4H_9O_3SK$ (176,27) ber. K 22,18 %

funnet » 22,06 ».

Jämförelseförsök med ozonolys av sek. butylsulfonsyrans kaliumsalt.

1,76 g (= 10 millimol) K-sek. butylsulfonat löstes i 100 ml vatten i den första ozoniseringskolven; den andra kolven innehöll 70 ml vatten. Under kylning i isvatten genombubblades en ozonsyrgasblandning under två timmar på samma sätt som vid ozoniseringen av butensulfonatet. Därefter förenades innehållet i de båda kolvarna samt utspäddes till 200,0 ml volym. Halva denna volym titrerades med 0,1268-n NaOH till begynnande fenolftaleinfärg, varvid förbrukades 0,80 ml, motsvarande 0,10 millival. Per mol sulfonat hade alltså bildats 0,02 val fri syra.

I 50 ml av lösningen bestämdes SO_4^{-2} genom fällning med $BaCl_2$. Härvid erhölls 11,00 mg = 0,0471 millimol $BaSO_4$. Per mol sulfonat hade alltså bildats 0,038 millival SO_4^{-2}. Bestämning av aldehydhalten genom titrering enl. Ripper samt genom kondensation med dimedon gav negativt resultat.

α-Brom-etyl-n-propylsulfon.

$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Framställning.

$$CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)COOH + Br_2 \rightarrow$$
$$CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)COOH + HBr$$

$$CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)COOH \rightarrow$$
$$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + CO_2$$

α.α-Brom-n-propylsulfon-propionsyra.
$CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)COOH.$

Mellander (1937, 1939) har beskrivit såväl α-propylsulfon-propionsyra som dess ovan angivna monobromderivat, vilket erhölls genom bromering i vattenlösning. Förf. utförde bromeringen på följande sätt:

90 g (= 0,5 mol) α-propylsulfon-propionsyra löstes i 200 ml vatten. Lösningen överfördes till en 700 ml flaska med väl inslipad propp och sammanblandades där med en lösning av 84 g (= 0,526 mol) brom i 280 g 30 %ig bromkaliumlösning. Flaskan fick stå i termostat vid 50° under 4 dygn, varunder innehållets färg förändrades från mörkrött till mörkgult. Någon utveckling av CO_2 kunde ej iakttagas. Bromöverskottet avlägsnades genom tillsats av bisulfit, varefter reaktionslösningen gjordes alkalisk med hjälp av soda. Genom utskakning (2 ggr) med eter avlägsnades små mängder neutrala föroreningar från den alkaliska lösningen, ur vilken syran sedan frigjordes med användande av 50 %ig svavelsyra i överskott, åtföljd av utskakning (3 ggr) med eter. Ur eterextraktet erhölls 127,5 g av en olja, som kristalliserade spontant; mängden motsvarar över 98 % utbyte av α.α-brom-propylsulfon-propionsyra. Råprodukten omkristalliserades ur 177 ml kokande bensol, varvid erhölls 102 g i tjocka prismer kristalliserad produkt med smp 127,0—127,2°. Mellander (1939) uppger smp 124,8—126,0°.

Dekarboxylering av α.α-brom-propylsulfon-propionsyra.

Förberedande försök visade, att denna syra är tämligen resistent ur termisk synpunkt. Enstaka bubblor av kolsyra kunde iakttagas vid upphettning till 210°, men någon större reaktionshastighet inträdde icke förrän vid 230 à 250°.

91 g (= 0,35 mol) α.α-brom-propylsulfon-propionsyra upphettades i en 100 ml Kjeldahlkolv genom att dennas nederdel hölls nedsänkt i ett metallbad vid 233—235°; efter 15 minuter avstannade all gasutveckling. Innehållet i kolven togs upp i eter och befriades från sura föroreningar genom utskakning med en ringa mängd sodalösning. Efter indunstning av eterextraktet kvarstod en brun olja, som vakuumdestillerades vid 9,5—9,0 mm Hg. Förutom en obetydlig mängd fördroppar erhölls en huvudfraktion, vägande 76 g och med kp_9 134,9—135,9°. Ett litet prov därav kunde bringas till kristallisation med hjälp av kolsyreis; med kristallerna ympades den till + 10° tempererade huvudmängden, vilken därpå kristalliserade till största delen. Genom centrifugering i delade centrifugrör utvanns 47 g i fina nålar kristalliserad α-brom-etyl-propylsulfon med smp 24,0—24,6°.

29,02 mg sbst.: 6,830 ml 0,01985-n $Hg(NO_3)_2$
22,63 mg sbst.: 24,60 mg $BaSO_4$
$C_5H_{11}O_2BrS$ (215,1) ber. Br 37,15 % S 14,90 %
funnet » 37,33 » » 14,93 »

Reaktionen mellan α-brom-etyl-propylsulfon och alkali.

Alkaliförbrukning och halogenutträde vid reaktionen.

Bestämningarna utfördes på samma sätt som tidigare (sid. 45, fig. 6) beskrivits. 0,2030 g (= 0,9438 millimol) bromsulfon värmdes tre timmar i kokande vattenbad med 3,00 ml c:a 2-n kalilut; samma mängd lut motsvarade vid titrering (thymolftalein) 6,14 ml 0,9701-n salpetersyra. Sulfonen gick i lösning efter två timmar. Vid tillbakatitrering förbrukades 3,44 ml 0,9701-n salpetersyra. Differensen motsvarar en förbrukning av 2,78 val alkali per mol sulfon. Ur lösningen fälldes sedan 0,1772 g = 0,9436 millimol AgBr, vilket visar, att sönderdelningen varit fullständig.

Bestämning av SO_3^{-2}, som bildas vid reaktionen med KOH.

Apparat och metod äro beskrivna å sid. 46, fig. 7. 0,2091 g (= 0,9721 millimol) bromsulfon sönderdelades under uppvärmning med fri låga med 3 ml 2-n kalilut, varvid sulfonen tämligen snabbt gick i lösning; sammanlagda uppvärmningstiden var 1 1/2 timme. Av vätskan i förlaget erhölls 0,1874 g (= 0,803 millimol) $BaSO_4$, vilket motsvarar 1,65 val SO_3^{-2} per mol sulfon. Vid en senare gjord tillsättning av bariumklorid till vätskan i kolven K förblev denna klar, vilket visar, att vid reaktionen endast SO_3^{-2} och ej SO_4^{-2} bildats.

Gasvolumetrisk bestämning av vid reaktionen med KOH bildad gasformig, resp. flyktig substans.

Apparat och metodik ha beskrivits å sid. 48, fig. 8. Ett förberedande försök med sönderdelning av c:a 1 millimol bromsulfon i en kolv av normal storlek (rymd 11 ml) visade, att reaktionsprodukten under dessa betingelser måste vara delvis kondenserad. Det följande experimentet företogs med en mindre mängd bromsulfon (0,5 millimol) och större kolv (30 ml).

0,1098 g (= 0,5105 millimol) bromsulfon värmdes i kokande vattenbad med 3 ml 2-n KOH. All bromsulfon hade löst sig efter 2 timmar; upphettningen fortsattes under ytterligare 1 1/2 timme. Den vid 21,2° och 763 mm barometerstånd avlästa volymökningen var 9,20 ml, vilket motsvarar 0,373 millimol gas. Per mol bromsulfon hade alltså utvecklats 0,73 mol gas. Ur reaktionslösningen fälldes sedan 0,0963 g = 0,513 millimol AgBr.

Isolering av kolväte, som uppkommer vid värmning av α-brometyl-propylsulfon med KOH.

Genom förförsök kunde utrönas, att den flyktiga reaktionsproduktens kokpunkt var c:a 35°. Sönderdelningen företogs i en 2-halsad 500 ml rundkolv, försedd med gasinledningsrör och en liten återloppskylare. Den senare matades med 40°igt vatten med hjälp av termostat och cirkulationspump; till dess övre ända var anslutet ett U-rör, som hölls nedkylt med isvatten. I kolven infördes 17,2 g (= 0,080 mol) bromsulfon samt 300 ml 2-n KOH.

Kolvinnehållet upphettades till sakta kokning, varvid en tämligen livlig gasutveckling kunde iakttagas; denna var i huvudsak

avslutad efter 20 minuter. I U-röret samlades efter hand en lättrörlig, färglös vätska; de i apparaten kvarvarande ångorna drevos mot slutet över i förlaget med hjälp av kvävgas.

Innehållet i U-röret vägde 5,2 g och innehöll inga synliga droppar av vatten. Efter torkning med en ringa mängd glödgat natriumsulfat överfördes produkten till en liten destillationskolv, försedd med en c:a 10 cm hög kolonn med sadelkroppsfyllning. Kolven uppvärmdes i vattenbad med 50° temperatur, varvid innehållet destillerade i lämplig takt (c:a 15 droppar per minut). Första droppen gick över vid 36,3° (766 mm Hg); sedan steg temperaturen till 36,5°. Som fördroppar togs 0,4 g med kp_{766} 36,3—36,5° och n_D^{20} 1,3815. Huvudfraktionen vägde 4,0 g och hade kp_{766} 36,5—36,6° och n_D^{20} 1,3815. Härvid är att märka, att blott de sista dropparna visade den högre kokpunkten; huvudmängden destillerade med konstant kp_{766} 36,5°.

All vätska i destillationskolven förgasades mot slutet av destillationen, men efter avsvalning rann c:a 0,4 g vätska med n_D^{20} 1,3832 tillbaka som destillationsrest.

32,07 mg sbst.: 99,84 mg CO_2, 40,83 mg H_2O
$(CH_2)_n$ ber. C 85,6 %, H 14,4 %
funnet » 84,9 » » 14,2 »

Enligt analysen är produkten ett kolväte med den empiriska sammansättningen $(CH_2)_n$. Den adderar snabbt brom och företer även andra tecken på olefinkaraktär. De fysikaliska konstanterna möjliggöra en identifiering av kolvätet som penten-(2); i kap. II (sid. 19) har diskuterats, huruvida cis- eller transformen av detta kolväte överväger i den funna produkten, något som med hänsyn till de närliggande konstanterna icke är alldeles lätt att avgöra.

Beträffande experimentet med alkalisk sönderdelning av en blandning av α-brom-etyl-propylsulfon och α-brom-propyl-etylsulfon, se sid. 77.

α-Brom-n-propyl-etylsulfon.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$

Framställning.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOK + C_2H_5SK \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) COOK + KBr$

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) COOK + 2\,O \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) COOK$

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) COOH + Br_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5) COOH + HBr$

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5) COOH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot C_2H_5 + CO_2$

α-Etylsulfid-smörsyra, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) COOH$

234 g (1,4 mol) α-brom-smörsyra löstes i 100 ml vatten och neutraliserades under turbinering och iskylning med 280 ml 5-n KOH.

87 g (1,4 mol) kall etylmerkaptan löstes under iskylning i 150 ml 10-n KOH. De båda lösningarna blandades i en 1,5 l Erlenmeyerkolv, som omskakades i ett större kärl med is och vatten. Mot slutet av reaktionen tilläts blandningen att värma sig till c:a 40°, varefter den fick stå över en natt vid rumstemperatur. Vid surgörning med 40 %ig H_2SO_4 (c:a 2 val) bildades ett oljeskikt samt K_2SO_4-kristaller, vilka sistnämnda efter blandningens avsvalnande franfiltrerades och tvättades med något vatten och eter. Från filtrat och tvättvätska avskildes oljefasen, varefter vattenfasen extraherades 2 ggr med eter. Oljefasen förenades med eterextrakten, som torkades över vattenfritt Na_2SO_4. Sedan etern avdrivits, destillerades den återstående oljan vid 10,0 mm Hg ur en 500 ml kolv med Claisenuppsats.

Hela mängden så när som på 6 g fördroppar gick över inom en intervall av 0,1°; därvid erhölls 191 g (= 92 % utbyte) av en vattenklar olja med kp_{10} 127,9—128,0°. Syran är tämligen svårlöslig i vatten och lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel.

0,2342 g sbst.: 15,74 ml 0,1002-n NaOH
$C_6H_{12}O_2S$ (148,21) ber. ekv. vikt 148,2
funnen » » 148,5

α-Etylsulfon-smörsyra, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)COOH$

89 g (~ 0,6 mol) α-etylsulfid-smörsyra försattes med litet vatten och neutraliserades under turbinering och iskylning med något mer än 42 g K_2CO_3, löst i 150 ml vatten. Oxidationen utfördes under kraftig omrörning i en med is kyld 4-liters bägare genom tillsats av 3,7 liter 0,670-n (»alkalisk» titer) $KMnO_4$-lösning, vilken blandats med 0,8 val H_2SO_4. Permanganatlösningen tillsattes under loppet av en halv timme; en c:a 5 minuter bestående rosafärg erhölls vid slutpunkten. Brunstenen frånfiltrerades och utkokades två gånger med hett vatten; de förenade filtraten indunstades till en volym av c:a 700 ml. Efter surgörning med överskott av 50 %ig H_2SO_4 extraherades lösningen tre timmar i perforator med eter. Eterextraktet torkades över smält $CaCl_2$ och gav efter avdrivning av etern en tjockflytande återstod, som spontant kristalliserade. Råprodukten vägde i torrt tillstånd 90,5 g, motsvarande 84 % utbyte. Efter omkristallisering tre gånger ur c:a 250 ml bensol erhölls 74 g vita prismer med konstant smp 86,7—87,0° Den termiska stabiliteten hos preparatet var god, i det att tecken till sönderdelning först kunde iakttagas vid temperaturer över 260°. α-Etylsulfon-smörsyran är lättlöslig i bl. a. vatten, eter, kloroform och varm bensol, mindre löslig i bensin.

0,2636 g subst.: 11,55 ml 0,1268-n NaOH
22,34 mg subst.: 28,94 mg $BaSO_4$
$C_6H_{12}O_4S$ (180,2) ber. ekv. vikt 180,2 S 17,79 %
funnen » » 180,0 » 17,79 »

α.α-Brom-etylsulfon-smörsyra, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5)COOH$

72,5 g (= 0,4 mol) α-etylsulfon-smörsyra löstes i 100 ml vatten och neutraliserades partiellt med 21 g (= 0,3 val) K_2CO_3, löst i 40 ml vatten.

65 g (= 0,41 mol) brom löstes nära nog fullständigt i en lösning av 20 g KBr i 50 ml vatten. De båda vätskorna blandades i en 750 ml tryckflaska, som hölls vid 70° under 17 timmar, varefter all bromfärg var försvunnen. Endast ett svagt övertryck

rådde efter avsvalningen i flaskan. Den på botten liggande oljan avskildes och utskakades med några få ml vatten. Vattenfasen extraherades 4 ggr med kloroform, som sedan förenades med oljan.

Vid provindunstning visade sig extraktet innehålla en avsevärd mängd neutral produkt (α-brompropyl-etylsulfon) jämte den väntade α.α-brom-etylsulfon-smörsyran. Genom utskakning med kaliumkarbonatlösning befriades extraktet från sura produkter men gav trots detta en återstod av icke mindre än 30 g olja, varur efter vakuumdestillering och centrifugering på sätt, som nedan angives, 24 g ren bromsulfon kunde utvinnas.

Ur kaliumkarbonatlösningen utvanns efter surgörning och kloroformextraktion 53 g av en olja, som spontant kristalliserade.

Efter åtskilliga misslyckade försök visade det sig, att produkten med framgång kunde omkristalliseras ur den c:a 60-faldiga mängden torkad koltetraklorid, förutsatt att temperaturen aldrig fick överstiga 50°.

Även indunstningen av kloroformextraktet måste företagas vid låg temperatur, beroende på α.α-brom-etylsulfon-smörsyrans ringa termiska stabilitet.

De på angivet sätt ur koltetraklorid erhållna nålformiga kristallerna visade smp 98,5—98,8°, vilken ej ändrades vid ytterligare omkristalliseringar.

α.α-brom-etylsulfon-smörsyran är tämligen lättlöslig i bl. a. vatten, eter, kloroform, varm bensol och varm koltetraklorid men mindre löslig i bensin.

0,2783 g sbst.: 8,36 ml 0,1268-n NaOH
32,81 mg sbst.: 6,478 ml 0,01963-n $Hg(NO_3)_2$
29,42 mg sbst.: 26,51 mg $BaSO_4$
$C_6H_{11}O_4BrS$ (259,1) ber. ekv. vikt 259,1 Br 30,84 % S 12,37 %
funnen » » 257,8 » 30,97 » » 12,37 »

Dekarboxylering av α.α-brom-etylsulfon-smörsyra.

Genom orienterande försök fastslogs att dekarboxylering äger rum med god hastighet redan vid 125°. 30,0 g (= 0,115 mol) α.α-brom-etylsulfon-smörsyra upphettades i en 100 ml Kjeldahlkolv, vars nederdel hölls nedsänkt i ett metallbad med temperaturen 125 à 130°. En allt kraftigare gasutveckling ägde rum under de första 7 minuterna för att efter 10 minuter nästan fullständigt

avstanna. Kolven upptogs då och vägdes, varvid befanns att viktminskningen var 4,8 g (= 0,109 mol CO_2). Den erhållna oljan upptogs i eter och befriades från sura föroreningar genom utskakning med en ringa mängd sodalösning. Från det över vattenfritt Na_2SO_4 torkade eterextraktet avdrevs etern, varpå vakuumdestillation ur Claisenkolv följde. Frånsett en obetydlig mängd fördroppar destillerade hela mängden (23 g) över vid kp_8 134,0—134,8°. Produkten kunde lätt bringas att kristallisera och renades genom centrifugering i delade centrifugrör. Härvid erhölls 16,4 g kristalliserad α-brom-propyl-etylsulfon med smp 19,5—20,6°. De smälta kristallernas brytningsindex är $n_D^{20} = 1{,}4990$.

29,50 mg sbst.: 7,018 ml 0,01963-n $Hg(NO_3)_2$
30,24 mg sbst.: 32,73 mg $BaSO_4$
$C_5H_{11}O_2BrS$ (215,1) ber. Br 37,15 % S 14,90 %
funnet » 37,32 » » 14,86 »

Den efter bromering av α-etylsulfon-smörsyran erhållna neutrala oljan (30 g) gav vid vakuumdestillering 27,2 g destillat med kp_9 134,1—135,0° samt efter utfrysning och centrifugering 22.3 g kristaller med samma smältpunktsintervall som hos den efter dekarboxyleringen vunna.

Reaktionen mellan α-brom-propyl-etylsulfon och alkali.

Alkaliförbrukning och halogenutträde vid reaktionen.

Bestämningen gjordes med den anordning, som beskrives å sid. 45 (fig. 6) och på principiellt samma sätt.

0,1946 g bromsulfon (= 0,905 millimol) värmdes under 75 min. till c:a 95° med 4,873 ml c:a 2-n KOH. En lika stor portion av samma kalilut förbrukade vid direkt titrering 10,11 ml 1,006-n HNO_3. Efter reaktionen förbrukade kolvinnehållet vid titrering 7,78 ml 1,006-n HNO_3. Skillnaden, 2,33 ml 1,006-n HNO_3, motsvarar 2,34 millival lut, som förbrukats vid reaktionen. Per mol bromsulfon förbrukades alltså 2,59 val KOH. Vid fällning med $AgNO_3$ efter surgörning med HNO_3 erhölls av kolvinnehållet 0,1699 g AgBr (= 0,905 millimol), vilket visar att hydrolysen varit fullständig.

Bestämning av SO_3^{-2}, som bildas vid reaktionen med KOH.

Apparat och metod enligt beskrivning å sid. 46, fig. 7. Den invägda mängden bromsulfon var 0,2007 g (= 0,933 millimol); uppvärmningstid tre timmar. Ur vätskan i förlaget erhölls 0,1505 g (= 0,645 millimol) $BaSO_4$, vilket motsvarar 1,38 val SO_3^{-2} per mol bromsulfon.

Vid ett annat försök gav 0,2158 g (= 1,003 millimol) bromsulfon 0,1540 g (= 0,6598 millimol) $BaSO_4$, d. v. s. 1,32 val SO_3^{-2} per mol bromsulfon.

Bestämning av SO_3^{-2}, som bildas vid reaktionen med $Ba(OH)_2$.

0,2485 g (= 1,155 millimol) bromsulfon värmdes i detta fall med 3,16 g $Ba(OH)_2$. 8 H_2O samt 8 ml kolsyrefritt vatten (se motsvarande försök med klor-metyl-etylsulfon (sid. 47)). Ur vätskan i förlaget erhölls 0,1900 g $BaSO_4$ (= 0,814 millimol), motsvarande 1,41 val SO_3^{-2} per mol bromsulfon.

Bestämning av SO_4^{-2}, som erhålles efter oxidation av reaktionslösningen med vätesuperoxid.

0,2553 g (= 1,187 millimol) bromsulfon värmdes under 75 min. vid c:a 95° med 5 ml c:a 2-n KOH. Efter avsvalning tillsattes överskott av svavelsyrafri perhydrol för oxidation av bildat sulfit. Lösningen surgjordes därefter med HCl och fälldes på vanligt sätt med $BaCl_2$. Härvid erhölls 0,1925 g $BaSO_4$ (= 0,825 millimol), motsvarande 1,39 val SO_4^{-2} per mol bromsulfon.

Gasvolumetrisk bestämning av vid reaktionen med KOH bildad gasformig, resp. flyktig substans.

Apparat och metodik ha beskrivits å sid. 48, fig. 8. Ett förberedande försök med sönderdelning av c:a 1 millimol bromsulfon i en kolv av normal storlek (rymd 11 ml) gav ett resultat, som tydde på att reaktionsprodukten måste vara delvis kondenserad under de rådande betingelserna. De följande experimenten företogos med mindre mängd bromsulfon (~ 0,5 millimol) och större kolv (30 ml); med hänsyn till de då erhållna resultaten (volymavläsningar vid olika tryck) kunde reaktionsprodukten bedömas vara helt förgasad.

0,1085 g (= 0,5044 millimol) bromsulfon uppvärmdes i kokande

vattenbad med 3 ml 2-n KOH. Efter 2 timmar var all bromsulfon löst; upphettningen fortsattes under ytterligare 1 1/2 timme. Den vid 20,4° och 763,0 mm barometerstånd avlästa volymökningen var 8,90 ml, vilket motsvarar 0,362 millimol gas. Per mol bromsulfon hade alltså bildats 0,72 mol gas. Ur den surgjorda reaktionslösningen fälldes sedan med silvernitrat 0,0950 g (= 0,506 millimol) AgBr.

Gasvolumetrisk bestämning av vid reaktionen med $Ba(OH)_2$ bildad gasformig, resp. flyktig substans.

Vid denna bestämning sönderdelades 0,1079 g (= 0,5016 millimol) bromsulfon med 3,16 g $Ba(OH)_2$. 8 H_2O i 15 ml kolsyrefritt vatten; apparat och uppvärmningstid densamma som vid föregående försök. Den vid 21,7° och 750,3 mm barometerstånd avlästa volymökningen var 9,70 ml, motsvarande 0,386 millimol gas. Per mol bromsulfon hade alltså bildats 0,77 mol gas.

Isolering av kolväte, som uppkommer vid värmning av α-brompropyl-etylsulfon med alkali.

I en 500 ml rundkolv, försedd med gasinledningsrör och återloppskylare, invägdes 17,2 g (= 0,080 mol) bromsulfon, som övergöts med 300 ml 2-n KOH. Återloppskylarens övre ända stod i förbindelse med ett U-formigt förlag, vilket hölls nedkylt med isvatten. Genom förförsök hade utrönts, att den flyktiga reaktionsproduktens kokpunkt var c:a 35°. Återloppskylaren matades med 40°igt vatten.

Kolvinnehållet uppvärmdes till kokning, som varade 45 minuter. Härvid kondenserades efterhand en lättrörlig, färglös vätska i förlaget; mot slutet drevs i apparaten ännu kvarblivande ångor över i förlaget med hjälp av kvävgas.

Den i förlaget uppsamlade vätskan vägde 4,45 g. Den torkades med ett korn Drierite och överfördes sedan till en liten spetskolv med påsmält Widmerkolonn (effektiv kolonnhöjd c:a 10 cm). Den till kolven överförda vätskan vägde 4,20 g. På kolonnens sidorör var en kylarmantel apterad; denna, liksom det anslutna kylförlaget (enl. Ramberg (1938)), matades med 0°igt vatten. Destillationen utfördes med en hastighet av c:a 10 droppar i minuten och gav förutom 0,50 g fördroppar (kp_{750} 35,3—36,2°; n_D^{20} 1,3811) en huvudfraktion, vägande 3,20 g och med kp_{750} 36,2—

36,4°, n_D^{20} 1,3819, d_4^{20} 0,6536. Allt som fanns i kolven förgasades därvid; efter destillationens slut rann dock c:a 0,3 g vätska tillbaka från kolonnen; denna destillationsrest hade n_D^{20} 1,3830.

33,44 mg sbst.: 104,35 mg CO_2, 42,52 mg H_2O
$(CH_2)_n$ ber. C 85,6 %, H 14,4 %
funnet » 85,1 » » 14,2 »

Analysen ger vid handen, att produkten är ett kolväte med den empiriska sammansättningen $(CH_2)_n$.

Den erhållna produkten adderar snabbt brom och visar även andra tecken på olefinkaraktär. Identifieringen av kolvätet (penten-(2)) behandlas i samband med sammanställningen av experimentella data å sid. 19.

Undersökning av substanser, som kvarbliva i vattenfasen efter alkalisk sönderdelning av α-brom-propyl-etylsulfon.

Då det visat sig, att endast 69 % av det i bromsulfonen ingående svavlet redovisas i form av sulfit efter reaktionens slut, undersöktes först, huruvida några med kloroform extraherbara föreningar (sulfoner el. dyl.) funnos i vattenlösningen. Efter inledning av CO_2 till begynnande bikarbonatbildning extraherades vattenlösningen 5 ggr med nydestillerad kloroform. Ur kloroformextraktet utvanns blott 0,18 g av en oljeartad vätska; denna undersöktes icke närmare, då den ju blott representerade c:a 1 % av den ursprungliga bromsulfonens vikt.

Vattenlösningen indunstades härefter till torrhet i vakuumavdunstningsapparat; den återstående saltmassan torkades till viktkonstans i vakuumexsiccator. Saltmassan, som bl. a. innehöll stora mängder kaliumkarbonat, -sulfit och -bromid, utkokades med absolut alkohol samt 95 %ig alkohol i flera repriser. Ur alkoholextrakten kunde efter upprepade omlösningar och indunstningar till slut ett halogenidfritt — och givetvis även karbonat- och sulfitfritt — salt erhållas, vilket med stor sannolikhet var saltet av en eller flera sulfonsyror.

Gentemot permanganat och bromat var saltet stabilt, varför sulfinat ej kunde föreligga; å andra sidan var det ej möjligt att genom utskakning av den mineralsura vattenlösningen med eter erhålla motsvarande syra i eterfasen. Gjorda analyser stämde dock icke med någon tänkbar sulfonsyras kaliumsalt och gåvo ej

heller konstanta värden vid ytterligare reningsprocedurer. Ett försök att isolera den fria sulfonsyran genom behandling av kaliumsaltet med överklorsyra och frånfiltrering av det svårlösliga kaliumperkloratet gav som oväntat resultat en produkt, som innehöll avsevärda mängder natrium. Tydligen har den i kaliumhydroxiden närvarande ringa mängden natrium anrikats vid försöken att renframställa den sökta omvandlingsprodukten kaliumsalt. Eventuellt kan dessutom något natrium ha utlösts vid kokningen i glaskärl.

Vid ett annat sönderdelningsförsök användes NaOH i stället för KOH under i övrigt likartade förhållanden. Det efter alkoholextraktion av saltmassan erhållna preparatet befriades från NaBr genom omsättning med den ekvivalenta mängden Ag_2SO_4-lösning och avfiltrering av AgBr. Efter filtratets indunstning till torrhet och förnyad alkoholextraktion framkom 1,2 g av ett synnerligen lättlösligt och dåligt kristalliserande salt, vilket trots upprepade reningsförsök icke kunde fås analysrent.

Isolering av kolväten, som uppkomma vid värmning av en blandning av α-brom-etyl-propylsulfon och α-brom-propyl-etylsulfon med KOH.

Reaktionen genomfördes med ekvimolekylära mängder av de båda sulfonerna och under förhållanden, som i möjligaste mån liknade de vid motsvarande experiment med endera sulfonen använda. Sålunda företogs sönderdelningen i en 500 ml 2-halsad rundkolv, försedd med gasinledningsrör och en liten återloppskylare; denna gång matades emellertid den sistnämnda med c:a 80°igt vatten, för att ev. bildad hexen obehindrat skulle kunna destillera över i ett som första förlag fungerande iskylt U-rör. Efter detta U-rör var ytterligare ett förlag kopplat, vilket med kolsyreis och alkohol hölls nedkylt till —80°; här skulle ev. bildad buten kondenseras.

Till reaktionen användes en smält blandning av 8,6 g (= 0,040 mol) av vardera bromsulfonen samt 300 ml 2-n KOH. Kolven upphettades i luftbad till svag kokning, varvid gasutveckling inträdde. Sönderdelningen var synbarligen fullbordad efter 20 minuter. I det första iskylda förlaget samlades efter hand en lätt-

rörlig, färglös vätska på samma sätt som vid de tidigare försöken med vardera sulfonen. I det till —80° nedkylda förlaget kondenserades vid sönderdelningens början en ytterst ringa mängd (högst 0,1 ml), som sedan icke ökade i mängd.

Efter försökets slut fick detta senare förlag antaga rumstemperatur; därvid iakttogs att ifrågavarande vätska ej avdunstade, vilket skulle ha varit fallet, om den utgjorts av buten. Med all sannolikhet utgjordes kondensatet i det djupkylda förlaget av samma substans, som uppsamlades i det första förlaget men som på grund av utspädningen med luft icke fullständigt kondenserades i detta vid reaktionens början.

Kondensatet i det första förlaget vägde 5,00 g och hade samma lukt som den vid försöken med endera sulfonen erhållna pentenen. Efter torkning med en ringa mängd vattenfritt natriumsulfat destillerades produkten ur den destillationsapparat, som användes vid försöket med α-brom-etyl-propylsulfon (sid. 69). Därvid erhölls 0,4 g fördroppar med kp_{768} 36,1—36,3°, n_D^{20} 1,3815. Huvudfraktionen, 3,7 g, hade kp_{768} 36,3—36,6° och n_D^{20} 1,3816 och destillationsresten, c:a 0,5 g, n_D^{20} 1,3840. Som viktigt resultat av experimentet framkom, att ej det minsta spår av buten eller hexen kunde iakttagas.

α-Brom-etyl-isopropylsulfon.

$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2$

Framställning.

$CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot CH(CH_3)_2)COOH + Br_2 \rightarrow CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot CH(CH_3)_2)COOH + HBr$

$CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot CH(CH_3)_2)COOH \rightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)_2 + CO_2$

α.α-Brom-isopropylsulfon-propionsyra, $CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot CH(CH_3)_2)COOH$.

Denna förening framställdes enligt Mellander (1939) genom bromering av α-isopropylsulfon-propionsyra i vattenlösning. 10,17 g (= 56,5 millimol) av denna syra löstes i 100 ml vatten och blandades i en flaska med en lösning av 9,48 g (= 59,3 millimol) brom i 30 ml 10 %ig bromkaliumlösning. Den med inslipad propp tillslutna flaskan fick stå i termostat vid 33° under 70 timmar, efter vilken tid den gula lösningens färg icke syntes vidare avtaga. Bromöverskottet avlägsnades med en ringa mängd sulfitlösning, varefter överskott av svavelsyra tillsattes före utskakningen med eter (3 ggr). Ur eterextraktet erhölls en olja, som i vakuumexsiccator stelnade till en kristallmassa, vars vikt var 14,6 g. Genom omkristallisering ur 40 ml koltetraklorid utvanns (efter avkylning till −5°) 12,6 g kristaller med smp 65,3—65,9°. Förnyad omkristallisering gav en produkt med smp 65,1—65,9°. Mellander (1939) uppger för α.α-brom-isopropylsulfon-propionsyra smp 63,6—65,0°.

Dekarboxylering av α.α-brom-isopropylsulfon-propionsyra.

12.1 g (~ 47 millimol) av ovannämnda syra invägdes i en 50 ml Kjeldahlkolv, som placerades i ett metallbad, vars temperatur så småningom höjdes. Vid 190° i badet blevo de första gasblåsorna synliga i den smälta syran. Vid fortsatt höjning av temperaturen blev gasutvecklingen allt livligare; reaktionen fullbordades

efter 9 minuter vid 214—215°. Innehållet i kolven togs sedan upp i eter, som i sin tur befriades från sura produkter genom utskakning med sodalösning. Ur eterextraktet erhölls 9,27 g av en brun olja, som efter kylning med kolsyreis började kristallisera. Efter centrifugering i delade centrifugrör erhölls 8,1 g något gulaktiga kristaller med smp 33,0—33,8°. Enligt analyser innehöll produkten emellertid något mer brom och mindre (1,1 relativ procent) svavel än för brom-etyl-isopropylsulfon beräknade värden, varför en vakuumdestillation utfördes. Vid denna erhölls c:a 6 g färglös huvudfraktion med kp_9 123,0—123,8°; destillatet kristalliserade spontant redan under destillationen. Kristallerna centrifugerades och hade därefter smp 35,8—36,1°.

24,83 mg sbst.: 5,842 ml 0,01985-n $Hg(NO_3)_2$
22,10 mg sbst.: 23,91 mg $BaSO_4$
$C_5H_{11}O_2BrS$ (215,1) ber. Br. 37,15 % S 14,90 %
funnet » 37,32 » » 14,85 »

α-Brom-etyl-isopropylsulfon visade sig vara tämligen svårlöslig i vatten men lättlöslig i de flesta organiska lösningsmedel. Vid värmning med alkali inträdde en långsam och icke pulserande gasutveckling.

Reaktionen mellan α-brom-etyl-isopropylsulfon och alkali.

Alkaliförbrukning och halogenutträde vid reaktionen.

Anordning och metodik har tidigare beskrivits (sid. 45, fig. 6). 0,2983 g (= 1,387 millimol) bromsulfon värmdes i kokande vattenbad med 3,00 ml c:a 2-n kalilut; samma mängd lut motsvarade vid titrering (thymolftalein) 6,14 ml 0,9701-n salpetersyra. På grund av sulfonens relativa svårlöslighet skedde sönderdelningen så långsamt, att sulfonen först efter tre timmar var fullständigt löst; uppvärmningen fortsattes ytterligare en halv timme. Vid tillbakatitrering förbrukades 2,24 ml 0,9701-n salpetersyra. Skillnaden utgör 3,78 val, motsvarande en förbrukning av 2,73 val alkali per mol bromsulfon. Ur lösningen fälldes sedan 0,2573 g (= 1,37 millimol) AgBr, motsvarande 0,99 val Br^{-1} per mol bromsulfon.

Vid ett liknande försök invägdes 0,2940 g bromsulfon. För tillbakatitreringen förbrukades 2,21 ml 0,9701-n salpetersyra, vilket motsvarar en alkaliförbrukning av 2,79 val per mol sulfon.

Mängden AgBr var i detta fall 0,2574 g, motsvarande 1,00 val Br^{-1} per mol sulfon. Samma alkaliförbrukning (2,79 val per mol sulfon) erhölls vid ett tredje försök, där upphettningen med alkali varade i 5 ½ timme.

Bestämning av SO_3^{-2}, som bildas vid reaktionen med KOH.

Apparat och metod äro beskrivna å sid. 46, fig. 7. 0,2034 g (= 0,9456 millimol) bromsulfon sönderdelades med 3 ml 2-n kalilut under värmning med fri låga, varvid sulfonen löste sig redan efter ett par minuter, beroende på den genom kokning inträdda dispergeringen; värmningen med alkali fortsattes under en timme. Av vätskan i förlaget erhölls 0,1802 g (= 0,772 millimol) $BaSO_4$, motsvarande 1,63 val SO_3^{-2} per mol sulfon. Vid en senare gjord tillsättning av bariumklorid till vätskan i kolven (K) inträdde en ytterst svag grumling.

Bestämning av SO_3^{-2}, som bildas vid reaktionen med $Ba(OH)_2$.

Vid detta försök fanns i kolven K (fig. 7) 3,16 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ samt 8 ml kolsyrefritt vatten och i kolven A 7 ml 4-n saltsyra. I övrigt utfördes bestämningen på samma sätt som tidigare beskrivits. Till följd av bariumkarbonat och utfallande sulfit var vätskan i K grumlig; för säkerhets skull värmdes kolven till sakta kokning under två timmar. Mängden bromsulfon var 0,1549 g (= 0,7201 millimol) och den ur vätskan i förlaget fällda mängden $BaSO_4$ 0,1474 g (= 0,6315 millimol), motsvarande 1,75 val SO_3^{-2} per mol sulfon.

Gasvolumetrisk bestämning av vid reaktionen med KOH bildad gasformig, resp. flyktig substans.

Apparat och metodik ha beskrivits å sid. 48, fig. 8. Vid ett första försök användes en 11 ml rundkolv; invägningen av bromsulfon var 0,1937 g (= 0,9005 millimol). Den i gasbyretten avlästa volymökningen svarade mot 0,531 millimol gas, d. v. s. 0,59 mol gas per mol bromsulfon. Genom avläsningar vid olika tryck kunde emellertid fastslås, att reaktionsprodukten var delvis kondenserad vid de rådande betingelserna; jfr motsvarande försök med α-brom-propyl-etylsulfon (sid. 74). Vid därpå följande försök användes därför en så stor kolv (50 ml rymd), att den flyktiga

reaktionsprodukten kunde väntas bli helt förgasad; av bromsulfonen togs därjämte mindre mängd.

0,1220 g (= 0,5672 millimol) bromsulfon värmdes i kokande vattenbad med 3 ml 2-n kalilut i apparat enligt fig. 8. Efter 2 1/2 timme hade sulfonen löst sig: upphettningen fortsattes under ytterligare 2 timmar. Volymökningen, avläst på gasbyretten, var 11,4 ml vid 19,3° och 757,8 mm barometerstånd. Med vederbörlig hänsyn till vattenångans tryck motsvarar denna volym 0,463 millimol gas, d. v. s. 0,817 mol gas per mol sulfon.

Efter avläsningen överfördes kolvens innehåll till en bägare; lösning + spolvätska vägde 132,5 g. 53,05 g därav titrerades med 0,9701-n salpetersyra, varav förbrukades 1,81 ml. Efter surgörning med en ytterligare kvantitet salpetersyra fälldes lösningen med $AgNO_3$, varvid 0,0422 g AgBr erhölls. Dessa värden svara mot en alkaliförbrukning av 2,77 val per mol bromsulfon, resp. ett halogenutträde av 0,99 val Br^{-1} per mol bromsulfon.

Gasvolumetrisk bestämning av vid reaktionen med $Ba(OH)_2$ bildad gasformig resp. flyktig substans.

Apparaten var densamma som vid närmast föregående bestämning, alltså med 50 ml rundkolv. I stället för kalilut fanns i kolven 3,16 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ (~ 10 millimol) samt 15 ml kolsyrefritt vatten. Röret med bromsulfon tilläts ej falla ned, förrän bariumhydroxiden efter uppvärmning löst sig.

Av 0,1042 g (= 0,4844 millimol) bromsulfon, som upphettades med baryt i vattenbad under 4 1/2 timme, erhölls en på gasbyretten avläst volymökning = 10,7 ml vid 18,2° och 738 mm barometerstånd. Volymökningen motsvarar 0,425 millimol gas, d. v. s. 0,885 mol gas per mol bromsulfon. Vid förnyade avläsningar efter några timmar kunde emellertid en tydlig, fortgående kontraktion iakttagas (c:a 0,23 ml per timme).

Isolering av kolväte, som uppkommer vid sönderdelning av α-brom-etyl-isopropylsulfon med baryt.

Av de gasvolumetriska försöken framgick att reaktionsprodukten helt eller delvis måste vara en vid rumstemperatur kondenserbar substans; utbytet blev något högre vid användandet av

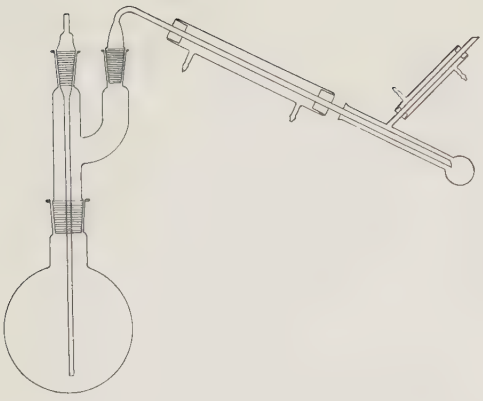


Fig. 11.

baryt i stället för kalilut. Endast några få gram bromsulfon kunde disponeras för isoleringsförsöket.

I en 250 ml rundkolv med inslipad Claisenuppsats invägdes 63 g $Ba(OH)_2 . 8\ H_2O$ (~ 0,2 mol), som övergöts med 200 ml kolsyrefritt vatten. Till den kalla blandningen sattes 3,22 g (= 15 millimol) bromsulfon, varefter apparaten hopsattes enligt fig. 11. Kylaren matades med vattenledningsvatten (9°), och den som förlag fungerande fraktionskolven (rymd c:a 3 ml) kyldes i isvatten. Rundkolven upphettades därefter försiktigt i luftbad till nära 100°, varvid gasutveckling inträdde; upphettningen var ej starkare än att skumningen kunde hållas under kontroll. Vattenångan kondenserade i huvudsak redan i övre delen av Claisenuppsatsen, som därigenom uppvärmdes något.

Efter $^3/_4$ timme upphörde gasutvecklingen; i förlaget hade då samlats 0,59 g av en färglös, lättrörlig vätska med lukt påminnande om etylenbromid, ehuru svagare. Vätskan var helt svagt grumlig av vatten; inga större vattendroppar hade dock samlats i förlaget. Efter tillsats av en ringa mängd vattenfritt natriumsulfat omdestillerades vätskan direkt ur fraktionskolven, på vars sidorör en liten kylmantel apterats, i ett vägglas. Destillationen utfördes vid 764 mm Hg; kolven värmdes i vatten av 40—45° temperatur.

Den första droppen gick över vid 37,1°, medan huvuddelen destillerade vid 38,3—38,6°. Ingen återstod blev kvar i kolven, frånsett något kondensat i kolvhalsen samt en droppe under termo-

meterkulan. Destillatet, som alltså hade kp_{764} 37,1—38,6°, vägde 0,50 g; $n_D^{20} = 1{,}3880$.

Dessa data stämma väl överens med i litteraturen givna data för 2-metyl-buten-(2), trimetyletylen, vars kokpunkt enligt Timmermans (1913) är kp_{760} 37,2°, enligt Norris och Joubert (1927) kp_{760} 38,42° och kp_{770} 38,78°. De sistnämnda förf. uppgiva jämväl $n_D^{20} = 1{,}3878$.

Den erhållna mängden råprodukt, 0,59 g, motsvarar 8.4 millimol trimetyletylen.

26,54 mg sbst.: 82,78 mg CO_2, 33,82 mg H_2O
$(CH_2)_n$ ber. C 85,6 % H 14,4 %
funnet » 85,1 » » 14,3 »

α-Brom-etyl-fenylsulfon.[1]

$CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$

Framställning.

$CH_3 \cdot CHBr \cdot COONa + C_6H_5SNa \rightarrow CH_3 \cdot CH(S \cdot C_6H_5)COONa + NaBr$

$CH_3 \cdot CH(S \cdot C_6H_5)COONa + 2\,O \rightarrow CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5)COONa$

$CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5)COOH + Br_2 \rightarrow CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_6H_5)COOH + HBr$

$CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_6H_5)COOH \rightarrow CH_3 \cdot CHBr \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 + CO_2$

α-Fenylsulfid-propionsyra, $CH_3 \cdot CH(S \cdot C_6H_5)COOH$.

Föreningen framställdes enl. Ramberg och Hedlund (1937) av α-brompropionsyra och fenylmerkaptan. Av 100 g fenylmerkaptan erhölls 145 g syra med $kp_{8,5-9}$ 171,5—173,0°. Mängden motsvarar 88 % utbyte, räknat på fenylmerkaptanen. Ramberg och Hedlund (1937) uppge kp_9 168—170°.

Oxidation av α-fenylsulfid-propionsyra.

Oxidationen utfördes med kaliumpermanganat i praktiskt taget neutral lösning (Ramberg och Hedlund (1938)). Av 145 g α-fenylsulfid-propionsyra erhölls 140 g råprodukt, vilken omkristalliserades ur 1 liter kokande bensol. Utbyte: 125 g α-fenylsulfon-propionsyra med smp 114,3—115°. Ramberg och Hedlund (1938) uppge smp 115,1—115,6°.

α.α-Brom-fenylsulfon-propionsyra, $CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_6H_5)COOH$.

Denna förening synes först ha framställts av Otto (1889), som erhöll den genom förening i eterlösning eller under vatten mellan ekvimolekylära mängder α-fenylsulfon-propionsyra och brom.

107 g (= 0,50 mol) α-fenylsulfon-propionsyra löstes i 2,6 liter varmt vatten. 84 g (= 0,525 mol) brom löstes i en lösning av

[1] Otto, J. pr. Ch. *40*, 505 (1889).

80 g KBr i 200 ml vatten. De båda lösningarna blandades i en 3-l flaska, som placerades i termostat vid 32°. Redan efter 12 timmar hade en tung olja bildats; dess mängd tilltog i samma mån som bromfärgen i lösningen avtog. Flaskan omskakades då och då för att i oljefasen löst brom skulle fördelas. Efter 5 dygn var lösningen ljust gul, varför den förarbetades vidare. För reducering av den fria bromen tillfogades en ringa mängd natriumbisulfit; därefter tillsattes en lösning av 250 g kristallsoda i samma mängd vatten. All olja löste sig därvid ej, vilket tyder på att i samband med bromeringsprocessen även icke-sura produkter (bl. a. sulfon) uppstått. Vid utskakning av den alkaliska lösningen med eter (2 ggr) erhölls ett extrakt, som vid avdunstning gav 49 g kristalliserande substans med smp 42,5—43,8°. Efter tvättning med en måttlig mängd bensin sjönk kristallernas vikt till 20,4 g med smp 44—45°. Ur detta preparat framställdes senare genom kristallisering ur 1,5 liter bensin 17,2 g ren α-brometyl-fenylsulfon.

Vattenlösningen surgjordes med svavelsyra i överskott och extraherades 3 ggr med eter, som sedan torkades över Na_2SO_4. Ur eterextraktet utvanns vid indunstning 117,5 g kristalliserande olja. Genom omkristallisering ur 750 ml bensol erhölls 111,5 g kristaller med smp 135,0—135,5°. Otto (1889) uppger för α.α-bromfenylsulfon-propionsyra 134°.

Dekarboxylering av α.α-brom-fenylsulfon-propionsyra.

Vid ett förförsök värmdes 4,50 g av syran i ett i metallbad nedsänkt provrör. När metallbadet nått temperaturen 150°, visade sig enstaka gasbubblor i den smälta syran; vid 190° var gasutvecklingen livlig. Efter 10 minuter vid denna temperatur upphörde gasutvecklingen praktiskt taget fullständigt. Produkten, som vägde 3,90 g, upptogs i eter, som utskakades med små mängder 1-m Na_2CO_3, så länge sura substanser funnos kvar. Sammanlagt förbrukades 1 ml (= 2 millival) sodalösning. Ur eterextraktet erhölls 3,30 g olja, som kristalliserade i vårtliknande formationer med smp 43,0—43,8°. Omkristallisering visade sig vara svår att genomföra, beroende på preparatets benägenhet att först utfalla som olja, vilken så småningom övergår i kristaller. Den bästa av de provade metoderna befanns vara kristallisering ur bensin

med användande av c:a 75 ml per g substans. Efter långsam avsvalning till 30° ympades lösningen, varefter densamma successivt avkyldes till — 7°. Härvid erhållna kristaller hade smp 45,2—45,7. Otto (1889) uppger för α-brom-etyl-fenylsulfon smp 49—50°. Dock erhöll han även andra preparat med smp 42—43°, resp. 44—45°, och förmodar, att de sistnämnda innehålla små mängder föroreningar.

Otto (1889) erhöll sulfonen genom värmning av α.α-brom-fenylsulfon-propionsyrans alkalisalt i vattenlösning, en reaktion som icke synes förekomma vid α.α-brom-alkylsulfon-propionsyror (jfr Mellander (1939)). Ett förförsök visade, att utbytet av sulfon vid dekarboxylering enligt Otto blev något bättre (91 %) än vid den termiska dekarboxyleringen (86 %), varför den förra metoden användes för huvudportionen syra.

100 g (= 0,34 mol) α.α-brom-fenylsulfon-propionsyra övergöts med 400 ml vatten och neutraliserades med 180 ml 1-m Na_2CO_3. Den klara lösningen värmdes på vattenbad, varvid grumling av utfallande olja inträdde, när temperaturen stigit till 72°. Samtidigt blev lösningen alltmer alkalisk. Temperaturen fick under loppet av 15 min. stiga till 95°, varefter vätskan avkyldes och utskakades (2 ggr) med eter. Efter avdrivning av etern erhölls 83,7 g (= 98 % utbyte) av en kristalliserande substans med smp 44,1—45,1. Halva mängden omkristalliserades ur 3 liter kokande bensin på sätt som tidigare beskrivits, varvid erhölls 34,2 g välutbildade kristaller med smp 45,7—46,0°. Denna smältpunktsintervall ändrades sedan icke vid ytterligare omkristalliseringar.

22,87 mg sbst.: 4,605 ml 0,1985-n $Hg(NO_3)_2$
$C_8H_9O_2BrS$ (249,1) ber. 32,08 % Br
funnet 31,94 » »

Orienterande bestämningar visade, att α-brom-etyl-fenylsulfonen vid rumstemperatur löser sig i den c:a 650-faldiga mängden vatten; av 1-n KOH fordrades nära 1 200 ml per g sulfon. 1 g sulfon synes lösa sig i 300 ml vatten vid 63°, och i 300 ml 1-n KOH vid 95°; här hinner dock säkerligen en viss, om också ej stor, kemisk påverkan ske medan bestämningen utföres. Vid dessa skakades en uppvägd mängd sulfon med viss mängd vatten, resp. kalilut vid högre temperatur, så att all sulfon gick i lösning. Sedan iakttogs under avsvalningen vid vilken temperatur grumling inträdde.

Reaktionen mellan α-brom-etyl-fenylsulfon och alkali.

På grund av denna sulfons svårlöslighet i vatten i förening med en viss reaktionströghet gentemot alkali var det icke möjligt att använda samma metodik och apparatur som vid de föregående undersökningarna. Vid värmning med 2-n KOH till 100° under några timmar (under vilka betingelser övriga i detta arbete undersökta sulfoner praktiskt taget fullständigt sönderdelas) reagerade α-brom-etyl-fenylsulfonen av det ringa bromutträdet att döma blott till någon enda procent. Vid värmning till över 100° med mer koncentrerad lut skedde visserligen en något snabbare sönderdelning, men denna atföljdes av mörkfärgning och förhartsning av sulfonen. Det visade sig vara nödvändigt att arbeta med relativt stora volymer lut samt att genom turbinering eller kraftig omskakning så snabbt som möjligt bringa sulfonen i lösning.

Alkaliförbrukning.

I en 250 ml trehalsad rundkolv invägdes 1,245 g (= 5 millimol) sulfon. För förhindrande av icke önskvärda ytspänningseffekter fick sulfonen smälta fast i botten av kolven. I kolven var placerad en snabbgående propelleromrörare, ett tilledningsrör för kvävgas samt en termometer. Sulfonen övergöts med 80,0 ml c:a 1-n KOH; en lika stor volym av samma lut förbrukade vid titrering 15,45 ml 5,185-n H_2SO_4 (thymolftalein). Under turbinering och inledning av kvävgas i kolven uppvärmdes blandningen till 95—98° under fyra timmar; sulfonen hade löst sig efter 1 ½ timme. Efter avsvalning i kvävgasström tillbakatitrerades med 5,185-n H_2SO_4, varav förbrukades 14,40 ml. Skillnaden, 1,05 ml 5,185-n syra = 5,44 millival, motsvarar en alkaliförbrukning av 1,09 val per mol sulfon.

Efter titreringen filtrerades lösningen för avlägsnande av flockar av kiselsyra, som utfallit under titreringen. Filtrat + tvättvatten vägde 151,9 g. Från 22,34 g (motsvarande 0,7351 millimol sulfon) av denna lösning erhölls 0,1366 g (= 0,7274 millimol) AgBr. Vid en annan bestämning erhölls ur 40,33 g (motsvarande 1,3275 millimol sulfon) lösning 0,2474 g (= 1.317 millimol) AgBr. Dessa värden motsvara ett bromutträde av 0,990 resp. 0,993 val per mol sulfon.

Bestämning av vid reaktionen mellan α-brom-etyl-fenylsulfon och alkali ev. utvecklad gas.

Vid försöket användes den anordning, som visas i fig. 12. Meningen var, att ev. kondenserbara produkter skulle samlas i det iskylda förlaget, medan icke-kondenserad gas skulle kunna mätas med gasbyretten (rymd 500 ml). I den trehalsade 1-l-kolven invägdes 2,488 g (= 10,0 millimol) sulfon, som övergöts med 707 ml kolsyrefritt vatten, varefter apparaten hopsattes och till alla delar — även kylare och förlag — fick antaga rumstemperatur, vilken jämte barometerståndet annoterades. 3-vägskranen på gasbyretten vreds efter tryckutjämning så, att apparatens inre stod i förbindelse med gasbyretten men ej med atmosfären. Nu tillfördes kylvatten, resp. is i kylmanteln och omkring förlaget, varefter kolven uppvärmdes under omskakning och samtidig ni-

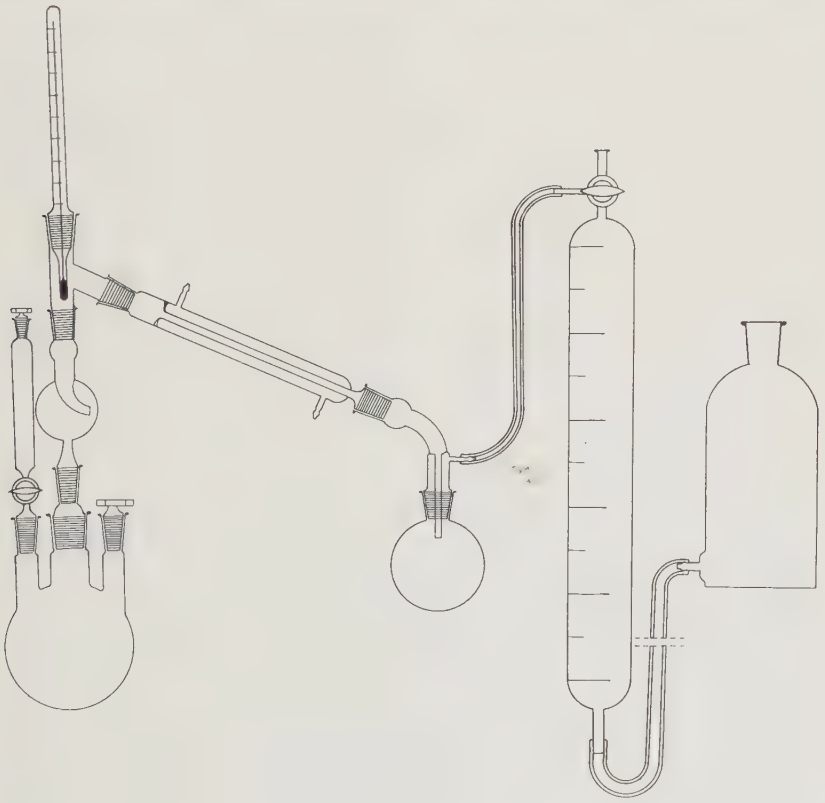


Fig. 12.

vellering av vätskeytorna i gasbyretten. Efter en timmes uppvärmning till nära 100° med så kraftig omskakning, som omständigheterna medgåvo, var all sulfon löst. Genom dropptratten tillsattes 92,45 g = 0,7126 val av en lut, som innehöll 7,708 millival KOH per g (bestämt genom titrering med 5,185-n H_2SO_4). I dropptratten kvarblivande lut nedspolades i flera repriser med sammanlagt 20 ml kolsyrefritt vatten. Kolven uppvärmdes därefter under två timmar till svag kokning; innehållet förblev en klar lösning, vilken sa småningom gulnade. Efter avsvalning under samtidig nivellering i gasbyretten fick hela systemet på nytt antaga rumstemperatur. Den i gasbyretten avlästa volymökningen var (efter anbringande av smärre korrektioner för rumstemperaturens och barometerståndets förändring) 76 ml, medan volymen av den tillförda kaliluten + tvättvattnet beräknas till 79 ml. Noggrannheten vid bestämningen torde uppgå till c:a ± 5 ml; någon mätbar gasutveckling (eller absorption) hade alltså icke skett under reaktionen.

I förlaget hade samlats några ml vätska, som efter undersökning befanns vara rent vatten utan några övriga beståndsdelar.

Kolvens innehåll förbrukade vid titrering med fenolftalein som indikator 135,3 ml 5,185-n H_2SO_4, motsvarande 0,7015 val. Skillnaden utgör 0,0111 val, d. v. s. 1,11 val KOH per mol sulfon.

Efter avslutad titrering vägde lösningen 1 100 g. Härav togs 81,25 g (innehållande sönderdelningsprodukterna av 0,7386 millimol sulfon) för Br^{-1}-bestämning genom fällning med $AgNO_3$. AgBr vägde 0,1356 g (= 0,7221 millimol), vilket motsvarar ett bromutträde av 0,978 val per mol sulfon.

Isolering av substanser, som finnas i vattenfasen efter alkalisk sönderdelning av α-brom-etyl-fenylsulfon.

Vid förberedande försök hade konstaterats, dels att $SO_3^{-2} + SO_4^{-2}$ blott förekom spårvis i reaktionslösningen, dels att man ur den alkaliska lösningen med eter kunde extrahera en oljeartad produkt i små mängder; den sistnämnda syntes emellertid icke ens efter sex utskakningar vara någorlunda fullständigt extraherad. Vid extrahering efter surgörning framkom icke någon ny produkt.

12,44 g (= 0,05 mol) sulfon turbinerades med 800 ml 1-n KOH under fyra timmar vid c:a 97°; härunder minskades volymen genom avdunstning till hälften. All sulfon hade löst sig 1 ½

timme efter det att 97° uppnåtts. Efter avsvalning neutraliserades lösningen partiellt med 40 %ig H_2SO_4; utkristalliserande K_2SO_4 avfiltrerades. Filtratet extraherades med eter i en effektivt arbetande perforator under tre timmar. Efter avdrivning av etern (till sist i vakuum vid 100°) erhölls ur extraktet 7,51 g av en gul olja.

Vid ytterligare tre timmars extrahering av vattenfasen erhölls ett tillskott av 1,13 g olja, alltså sammanlagt 8,64 g.

Denna mängd fraktionerades vid 10 mm Hg ur en liten Claisenkolv, upphettad i metallbad. När metallbadet nått c:a 200°, började en vit rök att avsätta en ringa mängd fast substans i Claisenkolvens sidorör. Vid något högre temperatur destillerade en färglös, tjockflytande vätska. Destillatet uppdelades i en förfraktion (c:a 1 g) med kp_{10} 200—211° samt en huvudfraktion (c:a 4 g) med kp_{10} 211—212,6°. Huvudfraktionen kristalliserade efter kratsning med glasstav vid c:a — 70° och hade smp 13,8—16,2°. I smält tillstånd var den till utseendet glycerinliknande men med bitter och skarp smak. Den i början sublimerade substansmängden var alltför ringa för att kunna närmare undersökas.

På samma sätt som nyss beskrivits sönderdelades två större portioner sulfon (vardera 24,9 g = 0,1 mol). De indunstade eterextraktens återstod var 16,8, resp. 18,4 g, alltså tillhopa 35 g. Destillationen företogs vid 9—9,5 mm Hg ur en med Claisenuppsats försedd 100 ml kolv, vilken uppvärmdes i metallbad. Även denna gång uppkom först en vit rök, som avsatte ett tunt beslag i kylare och förlag; substansmängden var emellertid alltför ringa för en närmare undersökning. När de första dropparna destillat gingo över (160° vid 9,5 mm Hg), minskades mängden rök för att snart helt försvinna. Destillatet uppdelades på två fraktioner, I och II. I vägde 17,0 g och hade $kp_{9,5}$ 160—210°; II vägde 11,6 g och hade kp_9 210—215°. Återstoden i kolven (c:a 5 g) var en svartbrun tjockflytande vätska. Både I och II voro färglösa och tjockflytande destillat.

Upparbetning av fraktion I.

I kristalliserade till stor del vid rumstemperatur; vid centrifugering i delade centrifugrör utvanns 10,3 g kristalliserad substans med smp 57,1—58,4°. Efter avkylning till — 7° och ymp-

ning av moderluten erhölls ytterligare 0,88 g med smp 49,6—51°. Sammanlagda utbytet blev alltså 11,2 g råprodukt. Substansen var mycket svårlöslig i bensin och kallt vatten men lättlöslig i kloroform och bensol. 10 g omkristalliserades ur 100 ml koltetraklorid, varvid erhölls 8,1 g med smp 59,8—62,8°. Kristallerna verkade emellertid något smetiga och blevo ej nämnvärt bättre vid ytterligare kristallisationer ur koltetraklorid. Vid omkristallisering ur 130-faldiga mängden varmt vatten erhölls däremot fullt torra kristaller i form av glänsande fjäll. Av 8 g utvanns 5,6 g kristaller med smp 66,3—67,6°; ett blandprov 1:1 med de ur koltetraklorid vunna kristallerna gav smp 61,5—63,8°, varför substansen trots den förhöjda smältpunkten ej torde ha omvandlats genom inverkan av vatten. Efter ytterligare en omkristallisering erhölls 4,55 g med smp 67,6—68,0°, vilken ej ytterligare förändrades vid nya omkristalliseringar. Det rena preparatets kokpunkt bestämdes vid ett särskilt destillationsförsök och befanns vara kp_9 157—158°.

Under arbetets gång upptäcktes hudretande egenskaper hos fraktion I; dessa befunnos karakteristiska för det renframställda, kristalliserade preparatet, som på grundval av analyser och särskilt anställda försök sedermera kunde identifieras som vinylfenylsulfon.

25,12 mg sbst.: 52,29 mg CO_2, 10,77 mg H_2O
17,24 mg sbst.: 23,79 mg $BaSO_4$
$C_8H_8O_2S$ (168,2) ber. C 57,12 % H 4,79 % S 19,06 %
funnet » 56,81 » » 4,80 » » 18,95 »

Addition av brom till den ur fraktion I isolerade substansen (smp 67,6—68,0°).

0,841 g av substansen (motsvarande 5 millimol vinyl-fenylsulfon) löstes i 15 ml koltetraklorid. Av en 0,493-molar lösning av brom i koltetraklorid avmättes 10,4 ml (= 5,13 millimol brom), varefter de båda lösningarna blandades i ett tunnväggigt provrör av natronglas. Ingen avfärgning kunde konstateras, vare sig omedelbart eller efter ett par timmar vid rumstemperatur. Provröret belystes så med en på 15 cm avstånd placerad kvartskvicksilverlampa (3,5 A). Redan efter 5 minuter kunde en tydlig blekning av bromfärgen iakttagas, och efter 15 minuter hade lösningen en brungul färg, som icke ytterligare försvagades. Ett blindprov

med enbart koltetraklorid, innehållande en ringa mängd brom, avfärgades ej vid bestrålning på samma sätt.

Lösningen fick indunsta vid rumstemperatur och kvarlämnade 1,61 g kristalliserad produkt med smp 65—73° (beräknad mängd för vinyl-fenylsulfonens Br-additionsprodukt: 1,64 g). Efter en omkristallisering ur 3 ml koltetraklorid erhölls 1,37 g med smp 73.9—74,2°, vilken icke förändrades vid ytterligare kristallisationer. Bildningssätt och analyser ge starkt stöd åt antagandet, att substansen är α.β-dibrom-etyl-fenylsulfon.

28,65 mg sbst.: 8,804 ml 0,01985-n $Hg(NO_3)_2$
76,24 mg sbst.: 53,99 mg $BaSO_4$
$C_8H_8O_2Br_2S$ (328,0) ber. Br 48,73 % S 9,77 %
funnet » 48,75 » » 9,72 ».

Inverkan av vatten, utsp. svavelsyra och kalilut på vinyl-fenylsulfon.

a. 0,84 g (= 5 millimol) vinyl-fenylsulfon turbinerades i en 50 ml bägare med 10 ml dest. vatten vid 95°. En ringa mängd av sulfonen löste sig genast, men under den timme försöket varade kunde icke någon ytterligare kvantitet sulfon iakttagas gå i lösning. Vid sänkning av temperaturen till 94° grumlades lösningen för att åter bli klar vid höjning till 95°. Efter avsvalning återstod på botten av bägaren en vattenklar olja, som ögonblickligen svarade på ympning med vinyl-fenylsulfon-kristaller. I torrt tillstånd vägde den kristalliserade massan 0,71 g och hade smp 63,8—65,9°. Efter omkristallisering ur 7 ml koltetraklorid utvanns 0,58 g med smp 67,7—68,1°. Blandprov med utgångsmaterialet gav samma smältpunktsintervall. Slutsatsen blir, att hett vatten ej märkbart inverkar på vinyl-fenylsulfon.

b. 0,84 g vinyl-fenylsulfon turbinerades med 10 ml 2-n H_2SO_4 under en timme vid 95°. Försöket utföll på samma sätt som det föregående, dock med den skillnaden att oljefasen här vägde något mera (0,73 g) och kristalliserade spontant. Möjligen kan man härav utläsa, att vinyl-fenylsulfon är ännu mer resistent mot utspädd svavelsyra än mot vatten.

c. 0,84 g vinyl-fenylsulfon turbinerades med 10 ml 1-n KOH vid 95°. Redan under uppvärmningstiden (5 minuter) gick det mesta av sulfonen i lösning; efter ytterligare 5 minuter var den fullständigt löst. Grumling av utfallande olja inträdde vid avsval-

ning till 85°; detta förhållande ändrades ej efter ytterligare 10 minuters uppvärmning, varför denna därefter avbröts.

Efter fullständig avsvalning fanns på botten av bägaren en mycket ringa mängd gulaktig olja, vilken ej svarade på ympning med vinyl-fenylsulfon. Det hela utskakades fem gånger med kloroform. Ur det torkade kloroformextraktet erhölls som återstod 0,89 g av en tjockflytande olja. Den svarade ej på ympning med vinyl-fenylsulfon, men däremot (efter kylning till 0°) på ympning med β-oxi-etyl-fenylsulfon, isolerad (se sid. 95) ur fraktion II. Smältpunktsintervallen var 13,2—15,1°; ett blandprov 1:1 med ren β-oxi-etyl-fenylsulfon (vars smp = 16,3—17,2°) resulterade i smp 14,1—16,5°.

Behandling av vinyl-fenylsulfon med konc. bromvätesyra.

0,307 g vinyl-fenylsulfon (c:a 1,8 millimol) invägdes i ett litet bombrör och försattes med c:a 0,3 ml vid 0° mättad bromvätesyra. Efter tillslutning värmdes bombröret en timme i kokande vatten. Intet övertryck fanns i röret efter avsvalning, men innehållet var svartbrunt och tjockflytande. Vid utspolning med vatten erhölls en nästan färglös vattenfas jämte en svart olja. Det hela utskakades fem gånger med kloroform, som därvid blev mörkfärgad till ogenomskinlighet. Genom kloroformextraktets värmning med 0,1 g aktivt kol och efterföljande filtrering ljusnade det dock något. Vid indunstning erhölls 0,38 g återstod i form av en delvis kristalliserande, svartbrun massa. Denna tvättades med 1 ml petroleumeter; ur tvättvätskan erhölls 23 mg av en färglös, icke närmare undersökt olja, som luktade organisk sulfid. Återstoden utkokades härpå med 30 ml bensin, varvid det mesta så småningom löste sig. Blott en ringa mängd av segt, svart beck förblev olöst. Ur den klara gula bensinlösningen avsatte sig vid avsvalning dels en ringa mängd olja, dels vackra nålformiga kristaller. De sistnämnda utskrapades och befunnos väga 0,07 g; smp 50,0—56,4°. Vid omkristallisering ur 7 ml bensin erhölls 0,045 g med smp 63,0—64,5°. Blandprov med vinyl-fenylsulfon gav smp 66,5—68,3°, varför den kristalliserande produkten säkerligen var vinyl-fenylsulfon, som ej reagerat vid behandlingen med bromvätesyra.

Den olja, som utfallit ur bensinextraktet, liksom de små oljemängder, som erhöllos vid indunstning av moderlutarna (sam-

manlagd vikt 0,15 g) kunde icke bringas till kristallisation genom ympning vid 0° med vare sig vinyl-fenylsulfon, α-brom-etyl-fenylsulfon eller β-brom-etyl-fenylsulfon. Däremot kristalliserade den åtminstone till en del efter ympning med β-oxi-etyl-fenylsulfon.

Efter reaktionen kunde alltså icke påvisas någon additionsprodukt av HBr och vinyl-fenylsulfon; däremot synes en ringa mängd vatten ha anlagrats under bildning av β-oxi-etyl-fenylsulfon. Av mörkfärgning och lukt att döma inträdde därjämte sönderdelning.

Upparbetning av fraktion II.

Fraktion II (vikt 11,6 g) kristalliserade icke spontant. Efter kylning till — 7° och ympning med vinyl-fenylsulfon utföll 0,2 g kristaller, vilka avcentrifugerades och befunnos vara vinyl-fenylsulfon. Huvudmängden ympades därpå vid samma temperatur med det vid det första sönderdelningsförsöket (sid. 91) erhållna preparatet (smp 13,8—16,2°) och kristalliserade därvid till stor del. De centrifugerade kristallerna vägde 10,9 g och hade smp 12,2—12,7°; tydligen var denna produkt ej lika ren som den vid första sönderdelningen erhållna. Den omdestillerades därför omsorgsfullt, varvid fördroppar, bestående av nästan ren vinyl-fenylsulfon kunde utvinnas. Huvudfraktionen vägde 6,8 g och hade kp_9 210—212°; n_D^{20} 1,5562, smp 16,3—17,2°.

25,72 mg sbst: 48,57 mg CO_2, 13,11 mg H_2O
16,26 mg sbst.: 20,25 mg $BaSO_4$
$C_8H_{10}O_3S$ (186,2) ber. C 51,60 %, H 5,41 %, S 17,22 %
funnet » 51,53 », » 5,70 », » 17,10 »

Analyserna visade, att produkten sannolikt var ett oxiderivat av etyl-fenylsulfon. Närmast skulle man vänta sig, att en vid alkalisk hydrolys av α-brom-etyl-fenylsulfon bildad oxisulfon skulle vara α-oxi-etyl-fenylsulfon. Då den funna produktens identitet med en α-oxisulfon av olika skäl (se kap. II) måste ifrågasättas, utfördes närmast några försök att genom behandling med PBr_5, PBr_3 och HBr utbyta oxigruppen mot brom, varvid α-brom-etyl-fenylsulfon möjligen skulle återbildas, om produkten verkligen skulle vara ett α-oxiderivat. Genom dessa försök samt genom direkt jämförelse kunde produkten i själva verket visas vara identisk med β-oxi-etyl-fenylsulfon.

Behandling av ur fraktion II erhållen oxisulfon med fosforpentabromid.

1,86 g (= 10 millimol) oxisulfon invägdes i en 100 ml vidhalsad sättkolv och blandades med 4,5 g (= 10.5 millimol) fosforpentabromid. En livlig reaktion inträdde genast, varvid bromväte utvecklades och den rödbruna blandningen blev varm. Efter en stund placerades kolven på ett vattenbad, där den fick stå en halv timme. Till det avsvalnade kolvinnehållet, som var flytande och svagt brunfärgat, sattes sedan under kylning 5 ml vatten; härvid utföllo vita kristaller. Bikarbonatlösning tillsattes, tills reaktionen blev neutral (lackmus), varpå följde utskakning med eter 2 gånger. Ur eterextraktet erhölls 1,6 g i nålar kristalliserad produkt med smp 79,7—80,1°. Efter omkristallisering ur 3 ml koltetraklorid vägde produkten 1,12 g och hade smp 79,8—80,1°.

Behandling av ur fraktion II erhållen oxisulfon med fosfortribromid.

0,60 g (= 3,2 millimol) oxisulfon invägdes i en 10 ml kolv och övergöts med 0,60 g (= 2,2 millimol) fosfortribromid. En spontan reaktion med utveckling av bromväte inträdde genast. Det hela värmdes på vattenbad under 15 minuter. Efter avsvalning tillsattes vatten, varvid ett vitt kristallpulver föll ut. Detta avsögs och tvättades med vatten; preparatet vägde torrt 0,50 g och hade smp 78,2—79,6°. Efter omkristallisering ur 1 ml koltetraklorid erhölls 0,25 g kristaller med smp 79,1—79,6°. Blandprov 1:1 med det vid näst föregående försök utvunna preparatet smälte vid 79,2—80,1°.

26,42 mg sbst.: 5,306 ml 0,02001-n $Hg(NO_3)_2$
43,64 mg sbst.: 40,69 mg $BaSO_4$
$C_8H_9O_2BrS$ (249,1) ber. Br 32,08 %, S 12,87 %
funnet » 32,12 », » 12,80 »

Analyserna göra sannolikt, att produkten är ett monobromderivat av etyl-fenylsulfon; smältpunkten är emellertid c:a 34° högre än α-brom-etyl-fenylsulfonens. Av omständigheterna i övrigt (se kap. II) framgår att produkten är den isomera β-brom-etyl-fenylsulfonen.

Behandling av ur fraktion II erhållen oxisulfon med konc. bromvätesyra.

0,26 g (= 1,4 millimol) oxisulfon invägdes jämte 0,36 g vid 0° mättad bromvätesyra i ett litet bombrör, som efter tillslutning värmdes i kokande vatten under 1 ½ timme. Vid öppnandet av det avsvalnade röret märktes intet övertryck; innehållet var en svagt brun, något tjockflytande vätska. När denna uthälldes i vatten, avskildes en oljefas, som snabbt kristalliserade. Kristallerna tvättades med vatten; vikt 0,06 g, smp 77,5—78,5°. Efter omkristallisering ur 0,12 ml koltetraklorid utvanns 0,04 g med smp 78,4—79,4°. Blandprov 1:1 med det ur oxisulfon + PBr_5 vunna preparatet hade smp 78,5—79,9°.

Reaktionen mellan β-brom-etyl-fenylsulfon och alkali.

0,249 g (= 1,00 millimol) av den ur oxisulfon + PBr_5 erhållna β-brom-etyl-fenylsulfonen (smp 79,8—80,1°) uppvägdes i en 100 ml kolv och försattes med 50 ml kolsyrefritt vatten samt 12,00 ml 0,1012-n NaOH (= 1,214 millival). Kolven uppvärmdes under några minuter till kokning, varvid bromsulfonen snabbt löste sig. Vid tillbakatitrering (fenolftalein) förbrukades 1,94 ml 0,1000-n HCl (= 0,194 millival). Alltså hade vid reaktionen förbrukats 1,02 val alkali per mol bromsulfon.

Efter titreringen extraherades lösningen fem gånger med eter. Ur eterextraktet erhölls 0,123 g av en olja, som kristalliserade efter ympning med vinyl-fenylsulfon. Produkten omkristalliserades ur 22 ml hett vatten och gav då de för vinyl-fenylsulfon karakteristiska glänsande fjällen; smp 60,0—63,5°. Blandprov med ren vinyl-fenylsulfon (smp 67,6—68,0°) gav smp 59,7—65,0°.

Syntes av β-oxi-etyl-fenylsulfon.

Föreningen har framställts (dock utan angivande av kok- eller smältpunkt) av Otto (1884) på två olika sätt: alkalisk sönderdelning av etylen-bis-fenylsulfon eller omsättning mellan bensolsulfinat och etylenklorhydrin. Vid försöket valdes den sistnämnda vägen; 0,040 mol Na-bensolsulfinat och 3,5 g (= 0,043 mol) etylenklorhydrin upphettades i bombrör 4 timmar vid 120°. Därefter extraherades innehållet med kloroform; ur extraktet vid indunst-

ning återstående olja vakuumdestillerades. Huvudmängden, c:a 4 g, hade kp_8 209—210°, n_D^{20} 1,5570 och smp 15,0—17,1°; produkten hade samma bittert sammandragande smak och i smält tillstånd glycerinliknande utseende som den ur fraktion II efter alkalisk sönderdelning av α-brom-etyl-fenylsulfon. Ett blandprov 1:1 visade smp 15,5—17,1°.

Jämförelseförsök med etyl-vinylsulfon: behandling med alkali.

I 10 ml 1-n KOH löstes 0,60 g (= 5 millimol) etyl-vinylsulfon[1], varefter lösningen uppvärmdes på vattenbad under två timmar. Den klara, färglösa lösningen extraherades sedan i perforator med kloroform (3 timmar); ur kloroformextraktet utvanns 0,53 g av en olja, som kristalliserade efter ympning med en ringa mängd β-oxi-dietylsulfon. Råproduktens smältpunktsintervall var 40,1—43,5°. Efter omkristallisering ur 13,5 ml bensol erhölls 0,22 g substans med smp 43,1—43,5°. Ett blandprov 1:1 med ren β-oxi-dietylsulfon (smp 43,7°[1]) gav smp 42,7—43,2°. Vid behandling med alkali övergår alltså etyl-vinylsulfon i stor utsträckning till β-oxi-dietylsulfon.

[1] Ramberg och Bäcklund (1940).

Reaktionskinetiska experiment.

Jämförande kinetisk undersökning av halogenutträdet vid alkalisk sönderdelning av olika α-halo-sulfoner vid 45°.

Då det var önskvärt, att de med olika α-halo-sulfoner anordnade kinetiska serierna utfördes under lika betingelser, måste en så låg koncentration av sulfon väljas, att även de svårlösligaste sulfonerna relativt snabbt kunde gå i lösning. På grund härav sattes denna koncentration till 0,005-m, medan alkalikoncentrationen var 0,25-n; temperaturen 45,0°.

Som kärl användes 250 ml flaskor av Jena Geräteglas, försedda med väl inslipade och med något vaselin insmorda proppar. I varje flaska avmättes med pipett 199,0 ml 0,251-n kolsyrefri natronlut, varefter flaskan ställdes i termostat vid 45,0°. Av varje sulfon invägdes 1,000 millimol i en liten kopp av Jena Geräteglas; totalvolymen lösning vid 45° kan beräknas vara nära 200 ml. Serierna startades genom att dessa koppar fingo falla ned i resp. flaskor, vilka kraftigt omskakades, tills all sulfon gått i lösning. Detta skedde inom två minuter utom vid α.α′-diklor-dietylsulfon, som trots pulvrisering fordrade c:a 5 minuter. Br^{-1} bestämdes i med pipett uttagna prov om 20,0 ml, representerande 0,1 millimol α-halosulfon. Efter surgörning med salpetersyra fälldes silverhalogeniden med silvernitrat vid rumstemperatur; tillräckligt god koagulering av fällningen erhölls genom omskakning. Försöksresultaten redovisas i tabell 3 (sid. 100) och äro grafiskt återgivna i fig. 4 (sid. 36).

Orienterande kinetisk undersökning av alkaliförbrukning samt bildning av bromion och sulfition vid alkalisk sönderdelning av α-brom-etyl-n-propylsulfon resp. α-brom-n-propyl-etylsulfon vid 45°.

Till följd av dessa sulfoners relativa lättlöslighet kunde med avseende på sulfon 0,05-molara lösningar studeras. Alkalikoncentrationen valdes så hög som 1-n, för att tillräcklig reaktions-

Tabell 3.

Sulfon	Tid timmar	Val Hlg^{-1} per mol sulfon
Klor-metyl-etylsulfon	212,5	0,04
α-Klor-dietylsulfon	212	0,02
α.α′-Diklor-dietylsulfon	35	0,733
»	45	0,963
»	69	1,249
»	132,5	1,674
»	213,5	1,919
»	288,2	1,950
α-Brom-etyl-n-propylsulfon . . .	28	0,33
» . . .	48	0,47
» . . .	96,5	0,735
» . . .	146,5	0,852
α-Brom-n-propyl-etylsulfon . . .	38	0,27
» . . .	70	0,48
» . . .	133	0,700
» . . .	214,5	0,847
α-Brom-etyl-isopropylsulfon . .	39	0,33
» . .	71	0,51
» . .	134	0,767
» . .	215,1	0,895
α-Brom-etyl-fenylsulfon	72	0,12
»	135	0,18
»	216	0,23
»	290	0,29

hastighet skulle erhållas vid 45°; vid avsevärt högre temperaturer torde metodiken försvåras av avdunstningen.

Som reaktionskärl användes även vid dessa serier 250 ml flaskor av Jena Geräteglas. I dessa avmättes 198 ml 1,010-n kolsyrefri natronlut, varpå temperering till 45,0° i termostat ägde rum. Serierna startades genom att 10,0 millimol kristalliserad bromsulfon infördes i resp. flaskor, vilka sedan kraftigt omskakades; därvid löste sig sulfonerna fullständigt inom en halv minut. Då volymen av 10 millimol bromsulfon i båda fallen kan beräknas

vara c:a 1,3 ml, torde lösningens totalvolym vid 45,0° icke mycket avvika från 200 ml. Så snabbt som möjligt efter seriens start togs ett första prov med en 10,0-ml pipett och titrerades med 1,000-n HNO_3 (allt inom två minuter) med thymolftalein som indikator. Därvid erhölls ett nollvärde för de kommande bestämningarna av alkaliförbrukning; detta nollvärde stämde f. ö. på 0,01 ml titrervätska när med det ur ett antagande om 200,0 ml totalvolym beräknade. Efter titreringarna för bestämning av alkaliförbrukning surgjordes proven med ytterligare HNO_3 och fälldes vid rumstemperatur med $AgNO_3$ för bestämning av bromion. För bestämning av sulfition uttogs särskilda prov à 5,00 ml, motsvarande 0,25 millimol bromsulfon. Dessa oxiderades först med H_2O_2 och surgjordes sedan med saltsyra samt fälldes vid rumstemperatur genom långsam tillsättning av bariumkloridlösning.

Tabell 4.

Sulfon	Tid timmar	Alkaliförbrukning. Val per mol sulfon	Val Br^{-1} per mol sulfon	Mol sulfat per mol sulfon
α-Brom-etyl-n-propylsulfon	7,00	0,98	0,380	0,277
»	18,75	1,74	0,682	0,510
»	30,00	2,16	0,841	0,611
»	46,00	2,38	0,946	0,681
»	67,38	2,52	0,987	0,715
»	94,38	2,55	1,009	0,715
»	117,75	2,55	1,011	0,716
α-Brom-n-propyl-etylsulfon	4,23	0,40	—	—
»	6,67	—	0,248	—
»	12,00	0,82	0,404	0,171
»	20,00	1,14	0,583	0,227
»	32,58	1,44	0,748	0,269
»	44,00	1,58	0,841	0,292
»	61,17	1,70	0,922	—
»	66,00	—	—	0,297
»	83,50	1,78	0,971	0,296
»	108,67	1,78	0,998	0,286
»	131,00	1,78	1,001	0,285

Redan efter några timmar vid rumstemperatur kunde fällningarna filtreras genom mikro-porslinsfilterdeglar med porositetsgraden A 1. I stället för sulfit bestämdes alltså egentligen genom oxidation bildat sulfat, vilket också angivits i tabell 4, där resultaten äro sammanförda. Grafiskt representeras serierna av fig. 5 (sid. 37).

Resumé.

Den karakteristiska reaktion, som utspelas mellan α-brom-dietylsulfon eller motsvarande klorderivat och alkali och som tidigare beskrivits av Ramberg och Bäcklund (1940), har föranlett studiet av ytterligare ett antal α-halo-alkylsulfoners reaktion med alkali. En sammanställning av dessa sulfoners (av vilka tre här beskrivas för första gången) fysikaliska konstanter finnes å sid. 15.

Samtliga undersökta *alifatiska* α-mono-halosulfoner reagerade med 2-n KOH vid c:a 100° i huvudsak enligt följande bruttoformel:

$$R' \cdot CHHlg \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot R'' + 3\,HO^{-1} \rightarrow R' \cdot CH:CH \cdot R'' + Hlg^{-1} + SO_3^{-2} + 2\,H_2O,$$

alltså under bildning av olefin och sulfit. De vid ett antal kvantitativt inriktade försök funna värdena på alkaliförbrukning samt olefin- och sulfitmängd äro jämte de uppkommande olefinernas strukturformler sammanställda i tabell 1 å sid. 21. Olefinerna hade alltid lika många kolatomer som summan av de i alkylgruppen ingående kolatomerna; dubbelbindningen förenade de kolatomer, som i sulfonen voro bundna till sulfonylgruppen. Någon omställning kunde icke konstateras. Genom ett särskilt experiment kunde därjämte visas, att olefinbildningen sker *intramolekylärt*.

Med nyssnämnda huvudreaktion konkurrerar i större eller mindre grad bireaktioner, vilka föranlett särskilda experiment och rörande vilkas natur ett antal möjligheter diskuteras.

En di-halosulfon, α.α′-diklor-dietylsulfon, reagerade till största delen på följande sätt:

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot SO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3 + 3\,HO^{-1} \rightarrow CH_3 \cdot C(SO_3^{-1}):CH \cdot CH_3 + 2\,Cl^{-1} + 2\,H_2O,$$

varvid alltså K-buten-2-sulfonat-(2) bildades. Principiellt företer denna reaktion stora likheter med den nyss beskrivna, i det att även här kolväteradikalerna på ömse sidor om sulfonylgruppen sammanfogas med en dubbelbindning.

Däremot inträdde ingen sprängning av kol-svavelbindningen vid α-brom-etyl-fenylsulfon, som med alkali reagerade under bildning av β-oxi-etyl-fenylsulfon (kp_9 210—212°, smp 16,3—17,2°); även vinyl-fenylsulfon (kp_9 157—158°, smp 67,6—68,0°) erhölls vid upparbetning av reaktionslösningen. Det märkliga förhållandet, att ett β-oxi-derivat bildas av ett α-bromderivat, har visat sig bero på att primärt vinyl-fenylsulfon uppstår, vilken sedan i alkalisk lösning kan anlagra vatten under bildning av β-oxi-etylfenylsulfon. Av försöket med α-brom-etyl-fenylsulfon att döma synes det för en alkalisk sönderdelning under bildning av olefin och sulfit vara nödvändigt, att en α-väteatom finnes på den sida om sulfonylgruppen, som är motsatt den halogenbärande kolatomen.

Som ett led i undersökningarna ha tre kinetiska serier utförts, av vilka en (fig. 4, sid. 36) avser en jämförelse av bromutträdets hastighet vid de olika sulfonerna, medan de båda andra (fig. 5, sid. 37) ge kännedom om alkaliförbrukningens, bromutträdets och sulfitbildningens tidsförlopp vid två isomera bromsulfoner.

Beträffande mekanism för reaktionen mellan alifatiska α-monohalosulfoner och alkali är förf. böjd att antaga, att en trering av etylensulfonkaraktär primärt bildas; genom sprängning av denna trering uppkommer sedan sulfit och olefin.

Litteraturförteckning.

Arndt och Eistert, Ber. **74,** 423 (1941) (innehåller många litteraturuppgifter).
Arndt och Martius, Lieb. Ann. **499,** 228 (1932).
v. Auwers och Mauss, Biochem. Zeitschr. **192,** 200 (1928).
Bazlen, Ber. **60,** 1470 (1927).
Bäcklund, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **14 A** n:o 1 (1940).
Böhme, Ber. **69,** 1610 (1936).
——, Ber. **70,** 379 (1937).
Cashmore, J. Chem. Soc. London **123,** 1738 (1923).
Collet, C. r. **128,** 313 (1899).
Delépine, Bull. Soc. chim. France [4] **27,** 740 (1920).
Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Enke 1938.
Erlenmeyer, Lieb. Ann. **191,** 261 (1878).
Fenton och Ingold, J. Chem. Soc. London **130: 2,** 3127 (1928).
——, J. Chem. Soc. London **131: 2,** 2338 (1929).
——, J. Chem. Soc. London **132: 1,** 705 (1930).
Fonrobert, Das Ozon, Stuttgart 1916.
Freiman och Sugden, J. Chem. Soc. London **130: 1,** 263 (1928).
Freund, Lieb. Ann. **120,** 76 (1861).
Grote och Krekeler, Z. angew. Chem. **46,** 106 (1933).
Harries, Ber. **45,** 936 (1912).
Hayashi, Acta phytochim. Tokio **8,** 65 (1934); Chem. Zentralblatt 1935 **I,** 3271.
Hedlund, Die Geschwindigkeit der spontanen Hydrolyse einiger Sulfonsäurechloride, Diss. Uppsala 1942.
Heuser, Chemiker Ztg **39,** 57 (1915).
Hochberg och Bonhoeffer, Z. physik. Chem. **184 A,** 419 (1939).
Houben, Die Methoden d. org. Chemie, band 3, Leipzig 1930.
Hunæus och Zincke, Ber. **10,** 1488 (1877).
Hunnius, Ber. **10,** 2010 (1877).
Ingold och Jessop, J. Chem. Soc. London **132: 1,** 708 (1930).
Kao och Yen, Sc. Rep. Tsing Hua Univ. A **1,** 185 (1932); Chem. Zentralblatt 1932 **II,** 3445.
Kharasch, Engelmann och Mayo, J. Org. Chemistry **2,** 288 (1937).
Kolthoff, Die Massanalyse II, Berlin 1928.
Kretov, J. Russ. Phys.-Chem. Soc. **62,** 1 (1930); C. A. **24,** 4257 (1930).

Latimer och Bost, J. Am. Chem. Soc. **59,** 2500 (1937).
Lewin, J. prakt. Chem. **127,** 77 (1930).
Linnemann, Ber. **8,** 1095 (1875).
Lipkin, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **16,** 55 (1944).
Lister och Sutton, Trans. Faraday Soc. **35,** 495 (1939).
Lucas, Schlatter och Jones, J. Am. Chem. Soc. **63,** 22 (1941).
Lüttringhaus och Buchholz, Ber. **72,** 2057 (1939).
Mac Nair, Z. analyt. Chemie **27,** 398 (1888).
Mann och Pope, J. Chem. Soc. London **123,** 1172 (1923).
Mann, Pope och Vernon, J. Chem. Soc. London **119: 1,** 634 (1921).
Marvel och Dunlap, J. Am. Chem. Soc. **61,** 2709 (1939).
Mellander, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **12 A,** n:o 1 (1935).
——, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **12 A,** n:o 16 (1937).
——, Studien an α-Alkylsulfid- und α-Alkylsulfon-propionsäuren. Diss. Uppsala 1939.
Michael och Palmer, Am. Chem. Journ. **6,** n:o 4 (1885).
Mitscherlich, Lieb. Ann. **12,** 305 (1834).
Moeller, Das Ozon (Sammlung Vieweg 52), Braunschweig 1921.
Nash och Howes, Nature **123,** 527 (1929).
Nef, Lieb. Ann. **335,** 268 (1904).
Norris och Joubert, J. Am. Chem. Soc. **49,** 884 (1927).
v. Oefele, Lieb. Ann. **127,** 370 (1863).
Otto, J. prakt. Chem. **30,** 171 (1884).
——, Ber. **19: 2,** 2425 (1886).
——, J. prakt. Chem. **36,** 433 (1887).
——, Ber. **21: 1,** 652 (1888).
——, J. prakt. Chem. **40,** 505 (1889).
Pauling, The Nature of the Chemical Bond, New York 1939.
Pfiffner och North, J. Biol. Chem. **134,** 781 (1940).
Ramberg, Lunds Univ. Arsskr. N. F. Avd. 2, **14,** n:o 21 (1918).
——, Sv. Kem. Tidskr. **49,** 134 (1937).
——, Sv. Kem. Tidskr. **50,** 107 (1938).
Ramberg och Bäcklund, Sv. Kem. Tidskr. **51,** 101 (1939).
——, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **13 A,** n:o 27 (1940).
Ramberg † och Bäcklund, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **15 A,** n:o 3 (1941).
——, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **15 A,** n:o 4 (1941).
Ramberg och Hedlund, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **11 B,** n:o 41 (1934).
——, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **12 A,** n:o 12 (1937).
——, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **12 A,** n:o 24 (1938).
——, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **13 A,** n:o 1 (1938).
——, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **13 A,** n:o 17 (1939).
Ramberg och Mellander, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **11 B,** n:o 31 (1934).
Ramberg och Samén, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **11 B,** n:o 40 (1934).

Ramberg och Samén, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **12 A**, n:o 8 (1936).
Rather och Reid, J. Am. Chem. Soc. **41**, 75 (1919).
Ripper, Monatsheft f. Chemie **21**, 1079 (1900).
Ruzicka, Goldberg och Meister, Helv. Chim. Acta **23**, 559 (1940).
Samén, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **12 A**, n:o 7 (1936).
——, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **12 B**, n:o 51 (1938).
——, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. **15 B**, n:o 15 (1942).
Schöberl, Z. angew. Chem. **50**, 334 (1937).
Schönbein, Treadwell och Anneler, Z. anorg. Chemie **48**, 86 (1905).
Sherill och Launspach, J. Am. Chem. Soc. **60: 2**, 2562 (1938).
Sherill och Matlack, J. Am. Chem. Soc. **59: 2**, 2134 (1937).
Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen, Oxford 1937.
Smith, Lunds Univ. Årsskr. N. F. avd. 2, **32**, n:o 5 (1936).
Staudinger och Pfenninger, Ber. **49**, 1941 (1917).
Suter, Organic Chemistry of Sulfur, New York 1944.
Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belg. **27**, 334 (1913).
——, Bull. Soc. Chim. Belg. **30**, 62 (1921).
Troeger och Hornung, J. prakt. Chem. **56**, 451 (1897).
Ziegler och Connor, J. Am. Chem. Soc. **62: 2**, 2596 (1940).
Vorländer, Z. anal. Chem. **77**, 241 (1929).
De Vries och Rodebusch, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2888 (1923).
Wagner och Reid, J. Am. Chem. Soc. **53**, 3407 (1931).
Weygand, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie, Leipzig 1931, p. 20.